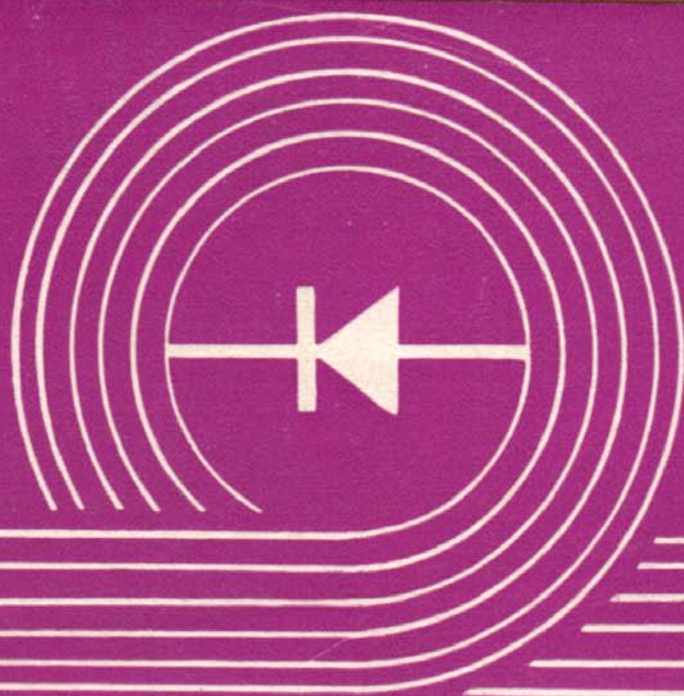
ION DIMA
ION MUNTEANU



MATERIALE ȘI DISPOZITIVE SEMICONDUCTOARE

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

prof. univ. dr. ION DIMA
lect. univ. dr. ION MUNTEANU

MATERIALE ȘI DISPOZITIVE SEMICONDUCTOARE



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Referent științific: prof. dr. ing. **D. D. Sandu**

Redactor: *Ileana Negulescu*
Tehnoredactor: *Sanda Dumitrașcu*
Grafician copertă: *V. Wegemann*

Nr. plan: 5888. Coli de tipar: 15. Bun de tipar: 27.06.1980. Ediția 1980.
Întreprinderea Poligrafică „Banat" Timișoara. Calea Aradului nr. 1. Republica Socialistă România.
Comanda nr. 7.



PREFAȚĂ

Prezenta lucrare a fost elaborată pe baza cursului Materiale și dispozitive semiconductoare, *ținut de autori începînd cu anul 1973, la studenții secției de corp solid a Facultății de fizică din București.*

Disciplina Materiale și dispozitive semiconductoare *s-a constituit de sine stătătoare în ultimii 20 de ani, pe măsură ce s-au dezvoltat tehnologiile de obținere și metodele de determinare a proprietăților semiconductorilor folosiți în dispozitive cu aplicații în cele mai diverse domenii ale științei și tehnicii.*

În lucrare sînt prezentate la început cîteva noțiuni referitoare la legătura chimică specifică substanțelor semiconductoare. Apoi, sînt analizate defectele structurale, oprindu-ne asupra statisticii și cineticii celor punctuale. Difuzia impurităților și defectelor, ca și mecanismele microdifuziei constituie un capitol. Sînt reamintite diagramele de fază necesare controlului tehnologiilor de obținere a materialelor semiconductoare. În continuare, sînt analizate procesele fizice ale creșterii cristalelor, cît și metodele de control în formarea germenilor cristalini din fază gazoasă. Sînt prezentate apoi creșterea cristalelor din topitură și metoda zonară de purificare sau dopare. Obținerea straturilor subțiri policristaline formează obiectul unui capitol. Prima parte a lucrării se încheie cu un capitol în care sînt discutate principalele metode de obținere a materialelor semiconductoare necristaline, cît și unele particularități ale fenomenelor de transport specifice acestor semiconductori.

În partea a doua a lucrării sînt descrise și analizate principalele tehnologii moderne utilizate pentru obținerea dispozitivelor semiconductoare discrete și a circuitelor integrate. O atenție deosebită este acordată metodelor de caracterizare și proceselor fizice care stau la baza tehnologiei planare. Astfel, în capitolul IX sînt clasificate procesele de creștere epitaxială și sînt analizate principalele metode de obținere a straturilor semiconductoare prin creștere epitaxială din fază lichidă, gazoasă sau prin evaporare și condensare în vid. Tot aici, sînt descrise instalațiile utilizate pentru creșterea epitaxială a Ge, Si și GaAs și sînt prezentate metodele de măsură și control a straturilor epitaxiale. Straturile dielectrice joacă un rol important în tehnologia planară și sînt tratate în capitolul X. O atenție sporită este acordată metodelor de obținere a stratului de SiO_2 și a corelării parametrilor tehnologici cu proprietățile fizice ale structurilor de tipul $Si-SiO_2$. Mai departe, sînt

analizate și alte tipuri de straturi dielectrice, cît și combinații ale acestora. În capitolul XI se tratează procesele fotolitografice utilizate în tehnologia planară și sînt indicate direcțiile de perfecționare a fotolitografiei. În capitolul XII este analizată metoda difuziei în tehnologia planară și sînt descrise procedeele pentru realizarea structurilor de tipul n—p sau *n—p—n, cît și difuzia printr-un strat de oxid sau difuzia locală. Tot în acest capitol sînt descrise diferite metode pentru realizarea difuziei și sînt tratate principalele metode de control și caracterizare a straturilor difuzate. În ultimul timp, implantarea ionică este tot mai mult utilizată în tehnologia planară și prezintă avantaje substanțiale față de tehnologiile clasice. Acest subiect este tratat în capitolul XIII, unde sînt analizate principalele procese fizice care stau la baza tehnologiei de implantare ionică și sînt prezentate metodele de caracterizare a straturilor dopate prin implantare cu ioni. Metoda implantării este ilustrată la obținerea diodelor p—i—n, a tranzistoarelor bipolare și MOS. În ultimul capitol, cu scopul de a exemplifica metodele utilizate în tehnologia planară, sînt descrise cîteva tipuri de elemente discrete utilizate în circuitele integrate.*

În lucrare, nu sînt cuprinse o serie de probleme generale legate de proprietățile fizice ale materialelor semiconductoare (structura cristalină, benzi energetice, concentrațiile purtătorilor de sarcină etc.) și nu sînt analizate procesele electronice într-o gamă exhaustivă de dispozitive semiconductoare. Studenții de la secția de corp solid a Facultății de fizică primesc aceste cunoștințe la cursul general de fizica solidului sau la unele cursuri speciale, profilate fie pe procese electronice în dispozitive semiconductoare, fie pe analiza structurii energetice a materialelor semiconductoare.

Lucrarea este rodul colaborării strînse dintre autori pe durata a mai multor ani; ei au încercat să sintetizeze în această lucrare cunoștințe răspîndite într-un număr mare de comunicări, teze de doctorat, articole de sinteză și monografii, cu privire la principiile fizice care stau la baza tehnologiilor de obținere atît a materialelor, cît și a dispozitivelor semiconductoare și au sentimentul că au reușit să redea numai o parte din problemele importante ale domeniului. De aceea, orice sugestie din partea cititorului care lucrează în acest domeniu va fi binevenită în vederea îmbunătățirii lucrării, la o eventuală reeditare.

În afara studenților de la facultățile de fizică, lucrarea este utilă și studenților de la facultățile de electronică, electrotehnică și metalurgie, precum și cadrelor didactice, cercetătorilor, inginerilor și tehnicienilor care lucrează în domeniul obținerii și folosirii materialelor și dispozitivelor semiconductoare.

Autorii

CUPRINS

CAPITOLUL I

SUBSTANŢE SEMICONDUCTOARE. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN SEMICONDUCTORI

1.1. SUBSTANŢE SEMICONDUCTOARE

Dintre substanţele elementare, un număr de 12, plasate în coloanele III—VII ale tabelului Mendeleev, se consideră că au proprietăţi semiconductoare [1].

În tabelul I.1 sînt redate substanţele semiconductoare elementare cu numărul de sarcină şi masa medie exprimată în unităţi atomice : între aceste substanţe, Si şi Ge au proprietăţi remarcabile ce determină folosirea lor într-o diversitate mare de aplicaţii.

Tabelul I.1

	III	IV	V	VI	VII
$n=3$	5 B 10,8	6 C 12,0			
$n=4$		14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	
$n=5$		32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	
$n=6$		50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9

Combinaţiile semiconductoare cercetate s-au înmulţit continuu ajungînd la cîteva sute. În tabelul I.2 redăm o parte din acestea, de la cele binare pînă la combinaţiile cuaternare [2]. Am lăsat la o parte cele mai multe dintre combinaţiile elementelor de tranziţie, precum şi combinaţiile organice, ambele categorii cerînd tehnologii specifice de preparare.

Urmărind combinaţiile redate în tabelul I.2 remarcăm că prezenţa metaloidului este o condiţie ca să avem de-a face cu o substanţă semiconductoare. Prezenţa structurii cristaline nu este obligatorie ca substanţa să fie semiconductoare, întrucît acestea din urmă pot fi uneori şi în stare amorfă.

În completare la tabelul I.2 este necesar să subliniem că există un număr însemnat de soluţii solide cu proprietăţi semiconductoare. De exemplu, Ge-Si, izovalente de substituţie InAs-InSb, PbSe-PbTe, sau eterovalente InAs-In_2Te_3, CdTe — In_2Te_3.

În funcţie de raportul componentelor, unele soluţii pot fi semiconductoare sau conductoare, cum este cazul Sb-Bi.

Abaterea de la stoechiometrie nu anulează întotdeauna caracterul semiconductor al combinaţiei : Bi_2Te_3 poate dizolva pînă la 0,5% Bi sau Te păstrînd caracterul semiconductor.

Caracterul semiconductor al substanţelor redate în tabelul I.2 poate fi mai profund înţeles dacă se analizează natura legăturii chimice.

	Substanța	Rețeaua
IV-IV	β SiC SiGe	c. f. c. c. f. c.
II-IV	Mg_2Si, Mg_2Ge Mg_2Sn	c. f. c. c. f. c.
I-V	Na_3Sb Cs_3Sb, Li_3Bi LiAs	hexagonal c. f. c. monoclinic
II-V	Zn_3P_2, Zn_3As_2 Mg_3P_2, Mg_3As_2 Mg_3Sb_2 Cd_3P_2, Cd_3As_2 ZnSb, CdSb $CdAs_2$	cuarț c. v. c. hexagonal ortorombic
III-V	GaP, InP, GaAs, InAs AlSb, GaSb, InSb	c. f. c. c. f. c.
I-VI	β Ag_2S, β Ag_2Se, β Ag_2Te α Ag_2Te Cu_2O Cu_2S Cu_2Se Cu_2Te	 c. v. c. ortorombic cubic hexagonal c. f. c. hexagonal
II-VI	ZnO, CdS, CdSe, ZnS ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe, HgTe	 hexagonal și (sau) c. f. c.
III-VI	InTe, TlSe GaSe Ga_2Te_3, In_2Te_3, In_2Se_3 Tl_2S	cuarț hexagonal c. f. c. rombic
IV-VI	SnS, SnSe PbS, PbSe, PbTe SnO_2	ortorombic c. f. c. cuarț
V-VI	As_2Se_3 As_2Te_3 Sb_2S_3, Sb_2Se_3 Bi_2Se_3, Sb_2Te_3, Bi_2Te_3	amorf ortorombic rombic
I-VII	AgBr	
II-VII	CdF_2	c.f.c.
lantanide	LaTe, EuS EuSe, EuTe	c. f. c. c. f. c.
actinide	Th_3As_4 USe U_3Se_4	
I-I-VI	AgTlTe	
I-IV-VI	$CuSi_2P_3$ $CuGe_2P_3$	cuarț
I-III-VI	$AgInTe_2$	
I-V-VI	$AgSbTe_2$, AgBiSe $TlAsS_2$ Cu_3AsS_4, Cu_3AsS_3, $CuAsS_2$	cubic
II-IV-V	$CdSnAs_2$, $ZnSnAs_2$ $CdGeAs_2$ $ZnSnAs_2$ $MgGeP_2$	cuarț
II-II-VI	$Cd_xHg_{1-x}Te$	
II-III-VI	$CdIn_2Te_4$, $HgIn_2Te_4$	cubic
III-V-VI	In_4SbTe_3	
IV-IV-VI	$PbSiSe_2$, $Pb_xSn_{1-x}Te$	
I-IV-V-VI	$CuPbAsS_3$	

c. f. c. = cubic cu fețe centrate
c. v. c. = cubic cu volum central

1.2. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN SEMICONDUCTORI

Proprietăţile semiconductorilor sînt nemijlocit determinate de natura atomilor constituenţi şi legătura chimică dintre aceştia. Pornind de la aceasta au fost elaborate aşa-numitele *modele cristalo-chimice* ale legăturii dintre atomii substanţei semiconductoare [3]. Pentru semiconductorii elementari (constituiţi dintr-un singur tip de atomi sau, cum se mai numesc, monoatomici) s-a considerat că între atomi se stabileşte o legătură de tip covalent direcţionată în spaţiu (fig. I.1) care se supune regulii octetului : $8-N$, unde N este numărul de

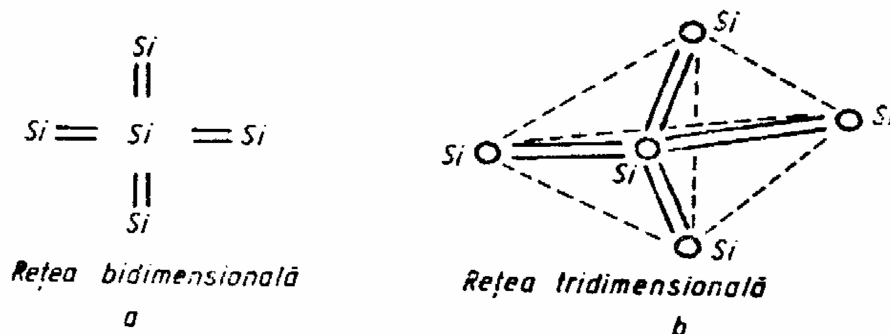


Fig. I.1. Legătura covalentă în semiconductorii monoatomici

electroni de valenţă ai unui atom. Diferenţa $8-N$ dă numărul de legături ale unui atom cu vecinii săi. În cazul Si şi Ge, unde $N=4$, rezultă patru legături covalente ale unui atom cu vecinii (fig. I.1). În tabelul I.3 sînt prezentate şi alte cazuri ca ilustrare la regula octetului.

În privinţa combinaţiilor, s-a presupus existenţa unei legături chimice de tip semiconductor pentru care este caracteristică starea excitată *s.p* a elementelor (atomilor) ce intră în legătură (fig. I.2). În cazul InSb, observăm că iniţial,

Tabelul I.3

	N	8—N
Si	4	4
Ge	4	4
As	5	3
Se	6	2

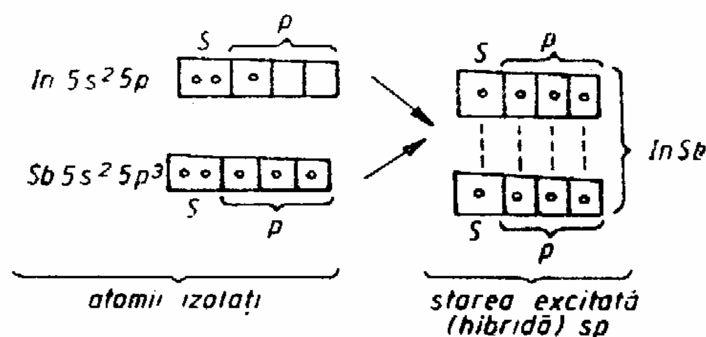


Fig. I.2. Legătura chimică în InSb

în atomii izolaţi existau stările $5s^2$ $5p$ în In şi $5s^2$ $5p^3$ în Sb. Cînd se realizează legătura între cei doi atomi, nivelele p ale In se completează cu un electron de pe nivelul s care-i aparţine şi cu un electron de pe nivelul s ce aparţine Sb. În felul acesta, nivelele *sp* sînt la fel completate în cei doi atomi cînd sînt legaţi în combinaţia InSb. Legătura realizată prin intermediul stărilor excitate (hibride) *sp* se supune regulii : $\frac{n_e}{n_a}+b=8$, unde n_e este numărul de electroni de

valență aparținînd atomilor ce intră în combinație, n_a, numărul de atomi ce aparțin coloanelor IV–VII din tabelul Mendeleev, iar b, numărul de legături dintre atomii ce aparțin aceleiași coloane.

În tabelul I.4 este ilustrată regula în cazul cîtorva substanțe.

Pentru legătura chimică în semiconductori au fost propuse și alte modele [4].

Se știe că legătura ionică poate fi exprimată simbolic cu $M^{n+}X^{n-}$, notînd cu M metalul și cu X metaloidul, iar n^{+} fiind numărul de electroni cedați de metal și n^{-}, numărul de electroni primiți de metaloid. Legătura covalentă se exprimă ca $M^{m-}X^{m+}$, unde m^{+} este numărul de electroni „rătăcitori" ce pleacă de la metaloid pentru a fi realizată starea excitată (hibridă) despre care s-a vorbit mai înainte. Dacă se notează cu n numărul electronilor de valență ce aparțin atomului izolat de metal și cu m numărul de electroni ce trebuie să plece de la metaloid pentru formarea stării hibride, atunci se poate scrie : $n+m=c$, unde c este numărul de coordinație egal cu numărul de legături ai unui atom cu vecinii. În cazul InSb, $n=3$, $m=1$ și $c=4$.

În lucrarea [4], legăturii chimice în semiconductori i se cere să se supună regulii : $a+b=2c$, unde a este numărul electronilor de valență aparținînd combinației, b, numărul de legături dintre atomii aparținînd coloanelor IV–VII, iar c, numărul de coordinație.

Tabelul I.4

	n_e	n_a	b	$\frac{n_e}{n_a}+b$
Ge	4	1	4	8
As	5	1	3	8
InSb	8	1	0	8
$AgInTe_2$	16	2	0	8

Tabelul I.5

	a	b	c	λ
ZnS	8	0	4	0,77
GaP	8	0	1	0,67
CdSb	7	1	4	—

În tabelul I.5 se aduc cîteva ilustrări la regula imediat mai sus amintită.

Natura legăturii chimice specifice pentru combinațiile semiconductoare se consideră a fi covalent-ionică.

Pentru caracterizarea cantitativă a ionicității legăturii se introduc mărimile :

— ***grad de ionicitate*** **(sau *ionicitate*) *atomică*** λ_0 **dat de expresia :**

$$\lambda_0=\frac{m}{c}=1-\frac{n}{c}; \tag{I.1}$$

— ***grad de ionicitate*** **(sau *ionicitate*) *cristalină*** λ **dat de expresia :**

$$\lambda=\lambda_0+\frac{q^*}{c}, \tag{I.2}$$

unde q^* este sarcina efectivă pentru care se folosește expresia [4] :

$$q^*=-n\left[1-K\left(\frac{Z}{r}+\frac{Z'}{r'}\right)\right] \tag{I.3}$$

unde $K=0{,}0118$ cm, Z, Z', r, r' fiind numerele de sarcină, respectiv razele celor doi atomi. În rest, notațiile păstrează semnificațiile folosite înainte, iar relația (I.3), scrisă în sistemul $CGS\varepsilon_0$, exprimă q^* în sarcini elementare. În tabelul I.5 sînt date valorile ionicității cristaline pentru ZnS și GaP.

Între ionicitatea legăturii și diferența electronegativităților atomilor ce intră în combinație există o legătură directă, o dependență lineară.

Diferența electronegativităților se definește [5] :

$$\Delta X=\sqrt{E} \tag{I.4}$$

unde

$$E=E_{AB}-\frac{1}{2}(E_{AA}+E_{BB}), \tag{I.5}$$

iar

E_{AB} — energia de disociere a moleculei AB,
E_{AA} — energia de disociere a moleculei AA,
E_{BB} — enegia de disociere a moleculei BB.

În relațiile (I.4) și (I.5), energia se exprimă în eV.

O serie de proprietăți ale semiconductorilor pot fi înțelese calitativ cu ajutorul gradului de ionicitate a legăturii chimice și implicit, cu ajutorul mărimii ΔX. În tabelul I.6 sînt prezentate valorile benzii interzise ΔE_g, ale mobilităților electronilor (μ_n) și golurilor (μ_p), confruntate cu valorile lui ΔX pentru cîteva substanțe semiconductoare. În lucrarea [6] se subliniază faptul că mobilitatea purtătorilor de sarcină crește cu gradul de ionicitate, atinge un maxim și apoi scade.

Tabelul I.6

	InSb	CdTe	AgI
ΔX	0,2	0,6	0,8
ΔE_g (eV)	0,22	1,5	2,8
$\mu_n\left(\frac{cm^2}{V\cdot s}\right)$	65 000	300	30
$\mu_p\left(\frac{cm^2}{V\cdot s}\right)$	1 000	100	—

Modelele legăturii chimice permit înțelegerea calitativă, pentru un număr relativ restrîns de substanțe, a proprietăților semiconductorilor. Un tablou cantitativ mai complet cu privire la proprietățile semiconductorilor se obține cu mijloacele moderne ale fizicii corpului solid.

BIBLIOGRAFIE

[1] C. Fritzsche. *Herstellung von Halbleitern*. Berlin, 1961.
[2] M. Rodot. *Les matériaux semi-conducteurs*. Paris, 1961.
[3] E. Mooser, M. B. Pearson. J. Electronics. 1, 1956, p. 629.
[4] I. Suchet. *Chimie physique des semi-conducteurs*. London, 1964.
[5] L. Pauling. *The Natura of Chemical Bond*. New York, 1945.
[6] B. Seraphim. Zs. f. Naturforsch. 9a, 1954, p. 450.

CAPITOLUL II

DEFECTE STRUCTURALE. STATISTICA ŞI CHIMIA DEFECTELOR

2.1. DEFECTE STRUCTURALE

Într-un cristal real există defecte punctuale, lineare şi bidimensionale [1 ÷ 4].

Defectul punctual constă fie în lipsa unui atom, ion sau moleculă dintr-un nod al reţelei, cînd se spune că avem de-a face cu o *vacanţă*, fie în prezenţa unui atom plasat între noduri şi atunci se spune că avem de-a face cu un atom *interstiţial*.

După energia de formare, defectele punctuale sînt clasificate în defecte de tip Schottky şi defecte de tip Frenkel. După cum rezultă din figura II.1, a crea o vacanţă prin transportul atomului la suprafaţa cristalului *(defect Schottky)* înseamnă a consuma o energie diferită de cea necesară formării vacan-

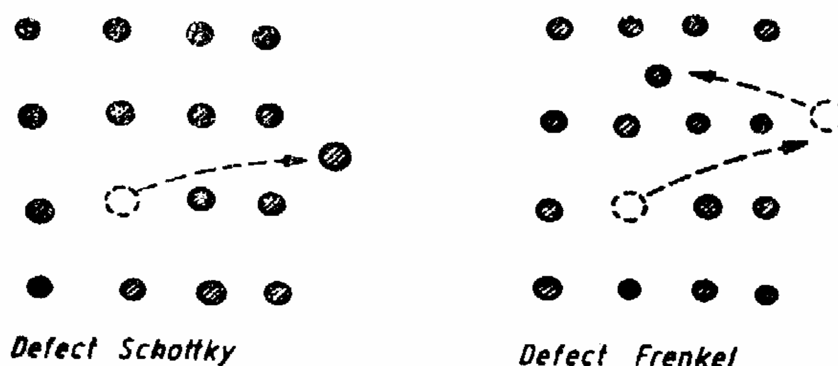


Fig. II. 1. Defecte punctuale

ţei prin trecerea atomului într-un interstiţiu *(defect Frenkel)*. Energia de formare a defectului Frenkel este egală cu energia necesară transportării atomului la suprafaţa cristalului plus energia pentru transportul aceluiaşi atom de la suprafaţă în interstiţiu.

Prezenţa atomilor de altă natură chimică poate conduce la defecte punctuale cum sînt impurităţile interstiţiale şi impurităţile de *substituţie*, în cazul din urmă fiind vorba de substituirea într-un nod al unui atom aparţinînd cristalului de bază cu un atom de impuritate.

Prin ridicarea temperaturii cristalului, defectele punctuale de tip Schottky şi Frenkel se înmulţesc. În apropierea temperaturii de topire, concentraţia defectelor punctuale poate atinge o valoare de echilibru.

Prin răcirea cristalului, oricît ar fi de lentă, nu se ajunge la o concentraţie de echilibru, corespunzătoare temperaturii finale, ci întotdeauna mai mare. Tratamentul termic, sau recoacerea, are de scop să mai reducă concentraţia defectelor.

Defectele lineare (dislocaţiile) se împart în două categorii : *a)* dislocaţii de margine ; *b*) dislocaţii elicoidale. Aceste defecte apar sub acţiunea unor forţe de deformare a cristalului. În cazul dislocaţiilor marginale, forţa este perpendiculară pe defectul linear, iar în cazul dislocaţiilor elicoidale, forţa este paralelă cu defectul linear (fig. II.2).

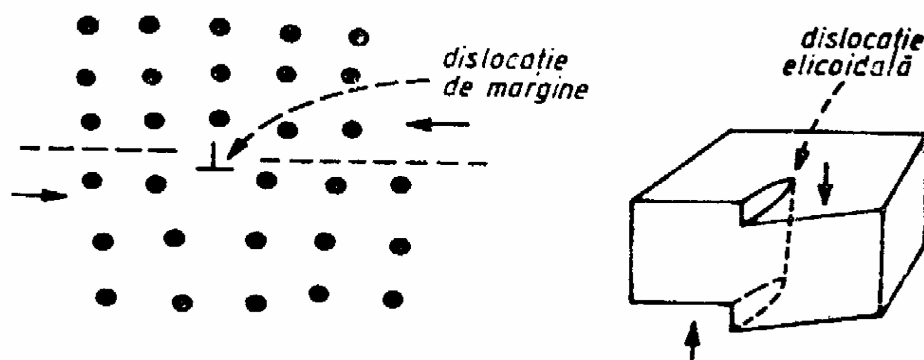


Fig. II.2. Defecte lineare

Reţeaua rămîne nemodificată cu excepţia unui domeniu restrîns în apropierea defectului linear (dislocaţiei).

Dislocaţia de margine se caracterizează prin lipsa unui semiplan al reţelei.

Existenţa dislocaţiei de margine este strîns legată de aceea a planului de alunecare, desenat punctat în figura II.2. Deplasarea dislocaţiei de-a lungul planului de alunecare poate aduce dislocaţia la suprafaţa cristalului unde ia forma unei trepte. Dislocaţia se poate deplasa fără aplicarea unei forţe exterioare. Aşa se explică de ce forţa de deformare este mai mică decît forţa necesară ruperii tuturor legăturilor dintre atomii ce se află de o parte şi de alta a planului de alunecare.

Două dislocaţii aşezate de o parte şi de alta a planului de alunecare se consideră de semne opuse. Întîlnirea dislocaţiilor de semne opuse duce la anularea lor. Întîlnirea dislocaţiilor de acelaşi semn duce la însumarea efectului lor.

Dislocaţia elicoidală are ca efect o treaptă incompletă la suprafaţa cristalului.

O dislocaţie elicoidală poate să se anuleze de asemenea cu alta de semn opus sau să-şi însumeze efectul cu una de acelaşi semn.

Pentru caracterizarea cantitativă a efectelor dislocaţiilor se foloseşte *vectorul Burgers*. În cazul dislocaţiei de margine, cînd lipseşte din reţea un semiplan, vectorul Burgers este egal cu unitatea. Aceeaşi valoare ia acest vector şi în cazul dislocaţiei elicoidale cînd treapta incompletă se formează în limitele unei constante de reţea. La ambele tipuri de dislocaţii, vectorul Burgers poate lua valori mai mari decît unitatea.

Linia dislocaţiilor trebuie să se închidă în interiorul cristalului sau să aibă capetele la suprafaţa cristalului. De-a lungul liniei închise se poate întîlni dislocaţia elicoidală, cea de margine, precum şi dislocaţia mixtă.

Conform figurii II.3, dacă planul de alunecare este *FIGH* şi forţa aplicată părţii cristalului de deasupra acestui plan este paralelă la plan, atunci linia dislocaţiilor conţine : *AE* şi *BC*, porţiuni ale dislocaţiilor de margine, *AB* şi *DC* porţiuni ale dislocaţiilor elicoidale şi *ED*, porţiune mixtă.

Cînd dislocaţiile elicoidale ies la suprafaţă pot juca, aşa cum a presupus Frank, un rol esenţial în creşterea cristalelor [5]. Ipoteza lui Frank a fost confirmată experimental în lucrarea [6], cu ajutorul microscopiei electronice.

La treapta datorită dislocației se adaugă atomi în timpul creșterii făcînd ca fața cristalului să înainteze pe direcția dislocației elicoidale. Ordinea de așezare a atomilor este indicată în figura II.4. Dreapta AB reprezintă treapta inițială a dislocației.

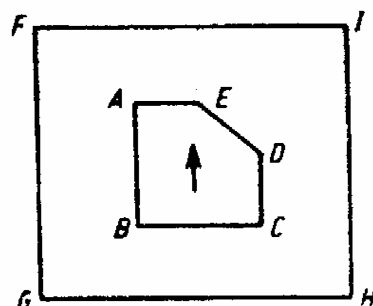


Fig. II.3. Linia dislocațiilor

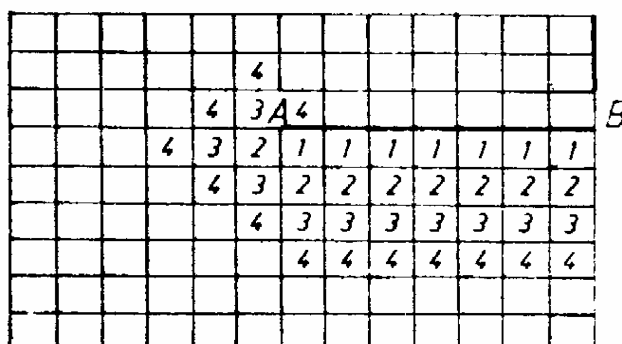


Fig. II.4. Așezarea atomilor pe treapta dislocației elicoidale, ajunsă la suprafață, în timpul creșterii cristalului

Dislocațiile pot fi observate experimental cu ajutorul metodelor microscopiei electronice, microscopiei optice în contrast de fază, interferometriei multifasciculare și a decapării. Prin metoda chimică a decapării sînt puse în evidență gropi care pot constitui ieșiri la suprafață ale dislocațiilor. Densitatea gropilor de decapaj are valoarea situată în jurul a 10^4 cm^{-2}.

Defectele bidimensionale se întîlnesc sub forma unor suprafețe care constituie o discontinuitate în ordinea de așezare a atomilor în rețeaua crista-

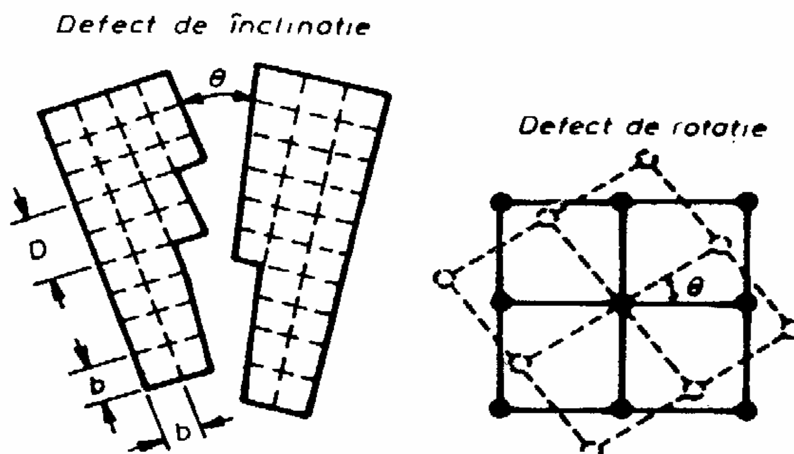


Fig. II.5. Defecte bidimensionale

lină [7]. Defectele bidimensionale se împart în defecte de *reorientare prin înclinație* și defecte de *reorientare prin rotație* (fig. II.5). Se observă din figura II.5 că în cazul defectului de înclinație, cînd θ este mic se poate exprima : $D = \frac{b}{\theta}$.

2.2. STATISTICA DEFECTELOR PUNCTUALE

Vom reda, pe scurt, calculul concentrației defectelor punctuale de tip Schottky, precizînd că aceeași metodă de calcul se folosește și în cazul defectelor de tip Frenkel ca și al altor defecte [2].

Calculul se efectuează pentru starea de echilibru termodinamic folosind mijloacele fizicii statistice şi termodinamicii.

În starea de echilibru, referindu-ne doar la defectele de tip Schottky, energia liberă a cristalului ia valoarea minimă în raport cu numărul defectelor punctuale.

Energia liberă — prin definiţie — se exprimă ca $F=U-TS$, unde U este energia internă, S entropia şi T temperatura absolută a cristalului. La $T=$const se poate scrie :

$$\Delta F=\Delta U-T\Delta S. \qquad \text{(II.1)}$$

Dacă, iniţial, cristalul este lipsit de defecte, deci este un cristal ideal, se caracterizează prin entropie egală cu zero. Vom calcula ΔF, variaţia energiei libere a cristalului, presupunînd că au apărut n defecte punctuale Schottky în unitatea de volum. Să notăm cu W_e energia necesară creării unui defect Schottky, deci pentru a scoate un atom dintr-un nod la suprafaţa cristalului.

Pentru a fi create n defecte va fi necesară energia :

$$\Delta U=nW_e \qquad \text{(II.2)}$$

egală cu variaţia energiei interne a cristalului.

Pentru calculul variaţiei entropiei, vom apela la relaţia Boltzmann :

$$S=k\ln P \qquad \text{(II.3)}$$

unde k este constanta Boltzmann, iar P, probabilitatea termodinamică a unei stări determinate a cristalului. Se poate lua $\Delta S=S$ avînd în vedere că starea iniţială a cristalului este caracterizată de entropia zero. P este egal cu numărul de posibilităţi de a crea n defecte, vacanţe, în cristalul ce conţine N noduri, care se exprimă prin combinaţii de N luate cîte n :

$$P=\frac{N!}{(N-n)!\,n!}. \qquad \text{(II.4)}$$

Pentru variaţia entropiei, vom scrie deci :

$$\Delta S=k\ln\frac{N!}{(N-n)!\,n!}. \qquad \text{(II.5)}$$

Variaţia energiei libere la trecerea de la cristalul ideal la cristalul cu n defecte se va exprima :

$$\Delta F=\Delta U-T\Delta S=nW_e-Tk\ln\frac{N!}{(N-n)!\,n!}. \qquad \text{(II.6)}$$

Folosind formula Stirling, $x\ln x-x=\ln x!$, cînd $x\gg 1$, vom putea scrie :

$$\ln\frac{N!}{(N-n)!\,n!}=N\ln N-(N-n)\ln(N-n)-n\ln n. \qquad \text{(II.7)}$$

Substituind (II.7) în (II.6) se obţine :

$$\Delta F=nW_e-kT\,[N\ln N-(N-n)\ln(N-n)-n\ln n]. \qquad \text{(II.8)}$$

Condiţia de minim pentru energia liberă se scrie :

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}\right]_T=\frac{\partial(nW_e)}{\partial n}-kT\,\frac{\partial\,[N\ln N-(N-n)\ln(N-n)-n\ln n]}{\partial n}=0. \qquad \text{(II.9)}$$

Termenul al doilea din membrul drept capătă forma $kT \ln \frac{N-n}{n}$ şi deci:

$$\left[\frac{\partial (\Delta F)}{\partial n}\right]_T = W_e - kT \ln \frac{N-n}{n} = 0. \qquad \text{(II.10)}$$

De unde se obţine pentru concentraţia defectelor Schottky:

$$n = N\,\mathrm{e}^{-\frac{W_e}{kT}}. \qquad \text{(II.11)}$$

La $T=1\,000$ K şi $W_e=1$ eV, $\frac{n}{N} \sim 10^{-12}$. Relaţia (II.11) a fost scrisă făcînd aproximaţia $N-n \cong N$. În cristalele combinaţii binare MX, cînd vacanţele de metal (M) se găsesc în număr egal cu cele de metaloid (X), concentraţia defectelor Schottky capătă expresia:

$$n = N\,\mathrm{e}^{-\frac{W_s}{kT}}, \qquad \text{(II.12)}$$

unde $W_s = W_{eM} + W_{eX}$, deci energia de formare se referă la dublu defect vacanţă de metal plus vacanţă de metaloid.

Prin raţionamente analoage celui de mai sus se poate stabili expresia concentraţiei defectelor de tip Frenkel, a impurităţilor sau a altor defecte.

2.3. CHIMIA DEFECTELOR PUNCTUALE

În acest paragraf, ne vom ocupa de formarea, la echilibru termodinamic, a defectelor punctuale într-o substanţă cu un singur tip de atomi şi apoi într-o substanţă cu două tipuri de atomi, folosind legea acţiunii maselor [8].

Să notăm în cazul substanţei formate dintr-un tip de atomi A:

- A_A, atomul aşezat în nodul reţelei;
- A_S, atomul de la suprafaţa cristalului;
- A_I, atomul din interstiţiu;
- V_A, vacanţa din nodul reţelei;
- V_I, lipsa atomului din interstiţiu;
- V_S, lipsa atomului de la suprafaţa cristalului.

Crearea defectului Schottky poate fi descrisă cu ajutorul unei reacţii pseudochimice de forma:



$$V_S + A_A \rightleftarrows A_S + V_A, \qquad \text{(II.13)}$$

iar crearea defectului de tip Frenkel cu ajutorul relaţiei:



$$V_I + A_S \rightleftarrows V_S + A_I. \qquad \text{(II.14)}$$

Pornind de la cele două reacţii, pe baza legii acţiunii maselor se va scrie:

$$\frac{[A_S]\cdot[V_A]}{[V_S]\cdot[A_A]} = K_e = \mathrm{e}^{-\frac{W_e}{kT}}, \qquad \text{(II.13 a)}$$

$$\frac{[V_S]\cdot[A_I]}{[V_I]\cdot[A_S]} = K_i = \mathrm{e}^{-\frac{W_i}{kT}}. \qquad \text{(II.14 a)}$$

Cu paranteze drepte se notează concentraţia. În relaţiile (II.13 *a*) şi (II.14 *a*) K_e şi K_i sînt constante de reacţie ce se exprimă cu ajutorul funcţiilor exponenţiale la exponentul cărora intră energiile de activare W_e şi W_i, constanta Boltzmann k şi temperatura T.

Luînd $[A_S] = [V_S]$, atunci din (II.13 *a*) se obţine concentraţia vacanţelor :

$$[V_A] = [A_A]\, e^{-\frac{W_e}{kT}}, \qquad \text{(II.13 } b\text{)}$$

iar din (II.14 *a*), concentraţia atomilor din interstiţii :

$$[A_I] = [V_I]\, e^{-\frac{W_i}{kT}}. \qquad \text{(II.14 } b\text{)}$$

Dar se poate scrie $[V_I] = C_i [A_A]$, unde C_i este o constantă ce depinde de structura cristalină a substanţei. Atunci, (II.14 *b*) devine :

$$[A_I] = C_i [A_A]\, e^{-\frac{W_i}{kT}} \qquad \text{(II.14 } c\text{)}$$

Rezultă din relaţiile (II.13 *b*) şi (II.14 *c*) că la o temperatură dată, în condiţiile cînd această temperatură se păstrează un timp suficient de lung, concentraţiile vacanţelor $[V_A]$ şi ale atomilor din interstiţii $[A_I]$ ating valori determinate ce depind de energiile de activare, W_e şi W_i.

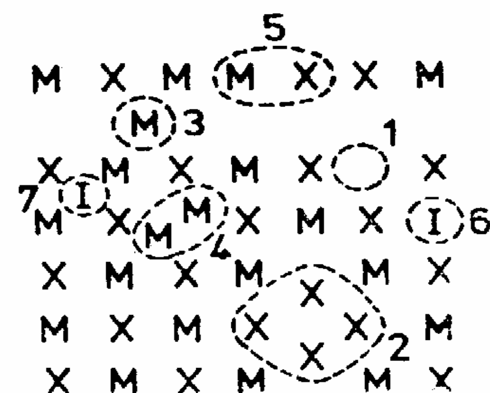


Fig. II.6. Defecte punctuale în corpul solid. Combinaţie binară

În cazul substanţei compuse din două sorturi de atomi M şi X, prin M notînd atomul de metal şi prin X atomul de metaloid, folosind aceeaşi lege a acţiunii maselor se pot exprima concentraţiile defectelor la echilibru termodinamic.

În general, o combinaţie binară se exprimă $M_\alpha X_\beta$, dar pentru simplificarea calculului, ne putem opri la o combinaţie binară care are $\alpha = \beta = 1$. În figura II.6 este redată o reţea plană cu defectele care pot apare, în cazul combinaţiei binare MX. Prin *1* s-a notat vacanţa de metal, *2* — vacanţa de metal cu deplasarea nodurilor vecine de metaloid, *3* — metalul în interstiţiu, *4* — metalul în interstiţiu cu deplasarea nodului vecin de metal, *5* — defect antistructural, cu schimbarea locurilor între metal şi metaloid, *6* — impuritate în nod sau impuritate de substituţie şi *7* — impuritate în interstiţiu.

Referindu-ne la combinaţia de bază MX, pentru defectul de tip Schottky se poate scrie reacţia pseudochimică :



$$2V_S + M_M + X_X \rightleftarrows M_S + X_S + V_M + V_X. \qquad \text{(II.15)}$$

Legea acţiunii maselor capătă expresia :

$$\frac{[M_S]\,[V_M]\,[X_S]\,[V_X]}{[V_S]^2\,[M_M]\,[X_X]} = K_S. \qquad \text{(II.16)}$$

Dacă numărul defectelor este mic în raport cu numărul nodurilor ocupate, produsul $[M_M]$ $[X_X]$ = const. Pe de altă parte, se poate lua $[V_S]^2 = [M_S] \cdot [X_S]$. Atunci, pornind de la (II.16) se obţine :

$$[V_M] \cdot [V_X] = C_S \, e^{-\frac{W_e}{kT}} \tag{II.17}$$

unde W_e este energia de activare a celor două defecte, V_M şi V_X.

Crearea defectului de tip Frenkel poate fi redată prin reacţia pseudochimică :



$$M_M \rightleftharpoons M_I + V_M \, . \tag{II.18}$$

Legea acţiunii maselor se exprimă în acest caz :

$$\frac{[M_I]\,[V_M]}{[M_M]} = K_F \, . \tag{II.19}$$

Dar $[M_M]$ poate fi considerat constant cînd concentraţia defectelor Frenkel este mică, aşa că se poate scrie :

$$[M_I]\,[V_M] = C_F \, e^{-\frac{W_e + W_i}{kT}} \, . \tag{II.20}$$

La energia de activare a defectului Schottky W_e se adaugă energia necesară aducerii atomului de metal de la suprafaţă în interstiţiu. Pe de altă parte, dacă se poate lua $[M_I] = [V_M]$, considerînd că o vacanţă implică trecerea atomului din nod în interstiţiu, atunci din relaţia (II.20) se obţine :

$$[M_I] = [V_M] = \sqrt{C_F} \, e^{-\frac{W_e + W_i}{2kT}} \, . \tag{II.21}$$

Defectul antistructural poate fi abordat în aceeaşi modalitate. Vom scrie o reacţie pseudochimică :



$$M_M + X_X \rightleftharpoons X_M + M_X \tag{II.22}$$

pentru care legea acţiunii maselor ia forma :

$$\frac{[X_M]\,[M_X]}{[M_M]\,[X_X]} = K_A \, . \tag{II.23}$$

Deoarece produsul $[M_M]$ $[X_X]$ poate fi considerat practic constant, relaţia (II.23) devine :

$$[X_M] \cdot [M_X] = C_A \, e^{-\frac{W_A}{kT}} \tag{II.24}$$

unde W_A este energia de activare a defectului antistructural.

O tratare a defectelor legate de prezenţa impurităţilor poate fi făcută, de asemenea, folosind aceleaşi mijloace ca în cazul defectelor substanţei de bază.

O problemă interesantă determinată de prezenţa defectelor, cu implicaţii pentru proprietăţile electrice ale cristalului, este aceea a *ionizării defectelor*. De regulă, defectele V_M şi X_I sînt acceptoare, iar V_X şi M_I sînt donoare.

Pentru ionizarea unui defect cum este, de exemplu, M_I se poate scrie o reacţie pseudochimică în forma :



$$M_I \rightleftarrows M_I^+ + e, \qquad (II.25)$$

iar legea acţiunii maselor poate fi exprimată :

$$\frac{[M_I^+]\cdot n}{[M_I]} = K_d = C_d\, e^{-\frac{W_d}{kT}} \qquad (II.26)$$

unde n este concentraţia electronilor, iar W_d este energia de ionizare a impurităţilor donoare.

Din (II.26) rezultă că defectele ionizate M_I^+ se caracterizează printr-o anumită concentraţie ce se găseşte în relaţie cu concentraţia electronilor.

Deplasarea atomilor vecini poate modifica starea de ionizare a defectului. În cazul V_M, cînd vecinii X se apropie formînd legături între ei, vacanţa de metal poate deveni neutră sau chiar donoare.

Şi impurităţile chimice trec în stare ionizată. De exemplu, A_s substituie un atom de Ge în cristalul Ge şi se comportă ca impuritate donoare, Li intră între nodurile cristalului de Ge şi se comportă de asemenea ca un donor, In substituie Ge şi se comportă ca o impuritate acceptoare. După cum se ştie din lucrările de fizica semiconductorilor, comportarea ca acceptor sau ca donor se poate explica ţinînd seamă pe de o parte, de valenţa impurităţii, iar pe de altă parte, de tipul de defect creat de impuritate (defect de substituţie sau interstiţial).

Concentraţia defectelor de un tip oarecare, implicit a unei oarecare impurităţi chimice, poate să crească pînă la limita de solubilitate.

Dat fiind că defectele trec în parte în stare ionizată în cristal vor exista purtători de sarcină proveniţi şi din ionizarea defectelor (a impurităţilor).

Existenţa defectelor (impurităţilor) atît donoare cît şi acceptoare face ca limita de solubilitate a unui tip de defect să crească. Introducerea impurităţilor de tip acceptor măreşte limita de solubilitate a impurităţilor de tip donor.

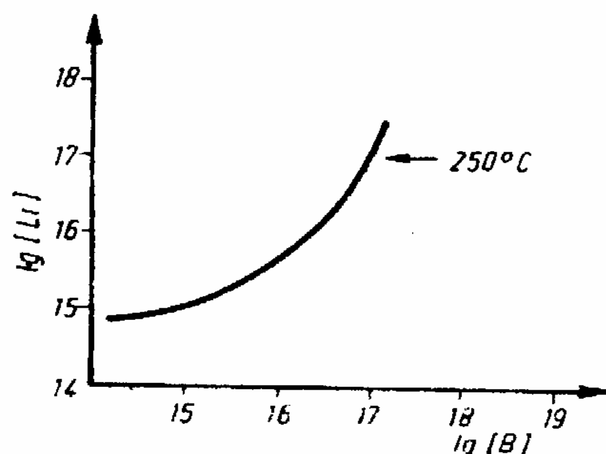


Fig. II.7. Dependenţa solubilităţii impurităţii donoare (Li) de concentraţia impurităţii acceptoare (B)

După cum se observă din figura II.7, introducerea impurităţii de bor (acceptor) măreşte limita de solubilitate a impurităţii de litiu (donor).

Prezenţa impurităţilor acceptoare conduce la micşorarea concentraţiei electronilor care se găseau în echilibru cu o anumită concentraţie de impurităţi donoare ionizate. Concentraţia donorilor deci va putea creşte pentru că o parte este necesară compensării acceptorilor. În toate situaţiile însă este respectată pentru concentraţiile purtătorilor de sarcină din semiconductori relaţia $n\,p = n_i^2$, unde n este concentraţia electronilor, p — a golurilor, iar n_i — concentraţia oricărui tip de purtători din semiconductorul intrinsec.

În corpul solid şi în particular, în semiconductor, nu avem de-a face numai cu defecte punctuale. Uneori, acestea se grupează în defecte mai mari ajungîndu-se la defecte complexe.

Vacanţele vor trece în stare ionizată conform pseudoreacţiei :



$$V_A \rightleftharpoons V_A^- + \text{gol}, \tag{II.32}$$

iar concentraţia vacanţelor ionizate se va calcula cu ajutorul relaţiei :

$$\frac{[V_A^-]\cdot p}{[V_A]} = K_a \text{ sau } [V_A^-]\cdot p = [V_A]\, K_a\,. \tag{II.33}$$

Mai sus, cele trei ecuaţii conţin patru necunoscute. Se mai poate scrie însă o a patra ecuaţie folosind condiţia de neutralitate a semiconductorului :

$$n + V_A^- = p. \tag{II.34}$$

Astfel sînt patru ecuaţii cu patru necunoscute.

Cînd semiconductorul poate fi considerat intrinsec, deci cînd $n = p$, atunci $[V_A^-] \ll n$ şi $K_g K_a P_A^{-1} \ll K_i$. În locul sistemului de patru ecuaţii este suficient să folosim următoarele trei ecuaţii :

$$\left.\begin{aligned} n = p &= K_i^{1/2}, \\ [V_A] &= K_g P_A^{-1}, \\ [V_A] &= K_a K_g P_A^{-1}\, K_i^{-1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{II.35}$$

Cînd semiconductorul poate fi considerat de tip p, atunci $p = [V_A^-]$, iar $K_a K_g P_A^{-1} \gg K_i$. În acest caz se pot folosi, de asemenea, numai trei ecuaţii :

$$\left.\begin{aligned} p = [V_A^-] &= [K_a K_g P_A^{-1}]^{1/2}, \\ n &= K_i\,[K_a K_g P_a^{-1}]^{-1/2}, \\ [V_A] &= K_g P_A^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{II.36}$$

În sistemele de ecuaţii scrise mai sus intervin mărimi care pot fi măsurate direct, cum sînt presiunea şi temperatura şi mărimi care se determină pe cale experimentală, cum sînt energiile de activare care intră în expresiile constantelor de reacţie. Avînd aceste mărimi fizice cunoscute, ecuaţiile scrise permit calculul concentraţiei purtătorilor de sarcină, n şi p, ca şi al concentraţiei vacanţelor $[V_A]$ şi a vacanţelor ionizate $[V_A^-]$.

Un alt caz important pentru controlul proprietăţilor electrice ale semiconductorilor este acela al *dopării cu impurităţi chimice*. Să presupunem că impuritatea I substituie atomul A al substanţei de bază. Dacă impuritatea este donoare, vom scrie reacţia pseudochimică :



$$I_A \rightleftharpoons I_A^+ + \text{electron} \tag{II.37}$$

căreia îi vom asocia ecuaţia :

$$\frac{n\,[I_A^+]}{[I_A]} = K_a. \tag{II.38}$$

Ecuaţia de neutralitate se scrie de astă dată :

$$n + [V_A^-] = p + [I_A^+]. \tag{II.39}$$

Dacă impuritatea este nevolatilă atunci :

$$[I_A] + [I_A^+] = [I_A]_S , \qquad (II.40)$$

unde $[I_A]_S$ este concentraţia sumă a impurităţii şi care poate fi cunoscută din momentul dopajului semiconductorului.

Cînd impuritatea este volatilă dar cunoaştem presiunea ei în afara semiconductorului de bază, atunci :

$$\left.\begin{aligned} I_A &\rightleftarrows I_G , \\ [I_A]_S &= K_g^{-1} P_G . \end{aligned}\right\} \qquad (II.41)$$

În cazul impurităţii volatile, concentraţia ei în substanţa de bază poate fi controlată deci prin presiunea fazei gazoase.

Să considerăm şi cazul cînd semiconductorul este o combinaţie binară de tipul $M_\alpha X_\beta$, pentru care $\alpha = \beta = 1$. Semiconductorul se găseşte la echilibru cu faza gazoasă, aşa că vom scrie :

$$\left.\begin{aligned} MX &\rightleftarrows M_G + \frac{1}{2} X_{2G} , \\ P_M P_{X_2}^{1/2} &= K_1 . \end{aligned}\right\} \qquad (II.42)$$

Apoi, vom presupune că în semiconductor apar vacanţe de metal şi deci :

$$\left.\begin{aligned} M_M &\rightleftarrows M_G + V_M , \\ [V_M] &= K_2 P_M^{-1} . \end{aligned}\right\} \qquad (II.43)$$

De asemenea, pot apare şi vacanţe de metaloid :

$$\left.\begin{aligned} X_X &\rightleftarrows \frac{1}{2} X_{2G} + V_X , \\ [V_X] &= K_3 P_{X_2}^{-1/2} . \end{aligned}\right\} \qquad (II.44)$$

Vacanţele de metal pot trece, în parte, în starea ionizată :

$$\left.\begin{aligned} V_M &\rightleftarrows V_M^- + \text{gol}, \\ p \cdot [V_M^-] &= K_4 [V_M], \end{aligned}\right\} \qquad (II.45)$$

ca şi vacanţele de metaloid :

$$\left.\begin{aligned} V_X &\rightleftarrows V_X^+ + \text{electron}, \\ n \cdot [V_X^+] &= K_5 [V_X]. \end{aligned}\right\} \qquad (II.46)$$

Impurităţile, care pot fi introduse de la bun început în mod voit, pot trece în stare de ionizare. Dacă impurităţile substituie atomi de metal şi sînt donoare, vom avea :

$$\left.\begin{aligned} I_M &\rightleftarrows I_M^+ + \text{electron}, \\ n \cdot [I_M^+] &= K_6 [I_M]. \end{aligned}\right\} \qquad (II.47)$$

Cînd impuritatea este nevolatilă se poate scrie ecuaţia :

$$[I_M] + [I_M^+] = [I_M]_S . \qquad (II.48)$$

La ecuaţiile scrise mai sus se poate adăuga ecuaţia de neutralitate :

$$p+[I_M^+]+[V_X^+]=[V_M^-]+n, \qquad (II.49)$$

precum şi ecuaţia valabilă pentru oricare semiconductor

$$n \cdot p = n_i^2. \qquad (II.50)$$

S-au obţinut astfel nouă ecuaţii cu nouă necunoscute.

Fixînd pe T şi $[I]_S$ se pot căpăta dependenţele unui şir de mărimi în funcţie de presiunea fazei gazoase (adesea, de P_{X_2}). Fixînd pe P_{X_2} şi $[I]_S$ se pot căpăta dependenţele aceloraşi mărimi de T.

BIBLIOGRAFIE

[1] I. Pop, V. Niculescu. *Structura corpului solid*. Edit. Acad. R.S.R, 1971.
[2] C. Kittel. *Introducere în fizica corpului solid*. Edit. ştiinţifică, 1974.
[3] C. Constantinescu, Gh. Ciobanu. *Bazele fizicii corpului solid*. Universitatea Bucureşti, 1976.
[4] Al. Nicula. *Fizica semiconductorilor*. E.D.P., 1975.
[5] Lawson, W. D., Nielsen, S. *Preparation of Single Crystals*. Butterworths, London, 1958.
[6] F. Frank. În *Cercetări noi de cristalografie şi cristalochimie*. U. A., 1950.
[7] I. M. Dawson. Proc. Roy. Soc. **A 214**, 1952, p. 73.
[8] W. T. Read. Phil. Mag. **46**, 1955, p. 373.
[9] A. L. G. Rees. *Chemistry of the Defect Solid State*. London, 1954.
[10] F. A. Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam, 1964.
[11] C. Wagner, W. Schottky. Z. Phys. Chem. (B), **11**, 1930, p. 163.

CAPITOLUL III

PROCESELE MICRO- ŞI MACRODIFUZIEI ÎN CORPUL SOLID

Prin *difuzie* se înţelege transportul de substanţă (atomi, molecule) determinat de mişcarea termică a atomilor reţelei cristaline a semiconductorului, în direcţia descreşterii concentraţiei difuzantului.

În continuare, vom urmări difuzia din punct de vedere al proceselor microscopice [1, 2, 3].

3.1. MECANISMELE MICRODIFUZIEI

a) Atomii substanţei de bază schimbă locurile între ei sau impurităţile de substituţie schimbă locurile cu atomii substanţei de bază, microdifuzia realizîndu-se pe nodurile reţelei (fig. III.1).

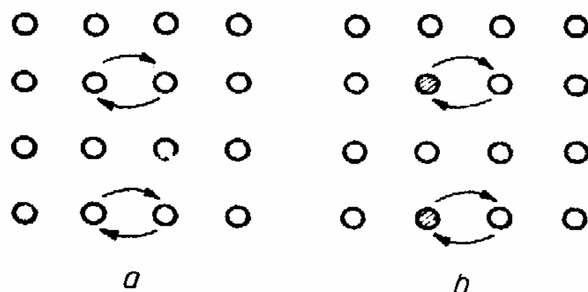


Fig. III.1. Microdifuzie prin schimbarea locurilor între atomii substanţei de bază (*a*) şi între aceştia şi impurităţi (*b*)

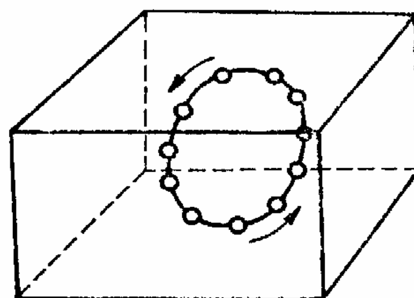


Fig. III.2. Microdifuzie prin mutarea, cu un loc, în poziţia vecină a atomilor ce se găsesc pe o curbă închisă

b) Atomii substanţei de bază aşezaţi pe o curbă închisă se mută cu un loc într-un singur sens, asigurînd mecanismul inelar al microdifuziei (fig. III.2).

c) Vacanţele pot schimba locurile cu atomii substanţei de bază sau cu impurităţile (fig. III.3).

d) Atomii de impuritate (sau de bază) pot difuza direct pe interstiţii (fig. III.4 *a*) sau indirect, prin substituirea iniţial a unui atom din nod şi apoi prin trecerea în interstiţiu (fig. III.4 *b*).

e) O aglomerare locală de atomi poate să se deplaseze în corpul solid (fig. III.5).

f) Difuzia atomilor se poate realiza prin deplasarea unei dislocaţii lineare de-a lungul planului de alunecare (fig. III.6). În acest fel, un semiplan se deplasează pe o direcţie perpendiculară lui.

g) Atomii pot să difuzeze şi pe feţe interioare cristalului, care se datoresc defectelor bidimensionale.

h) De asemenea, difuzia atomilor se poate face şi pe feţele exterioare ale cristalului.

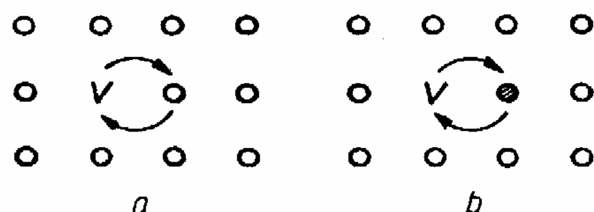


Fig. III.3. Microdifuzie prin schimbarea locului cu o vacanţă a unui atom al substanţei de bază (*a*) sau atom de impuritate (*b*)

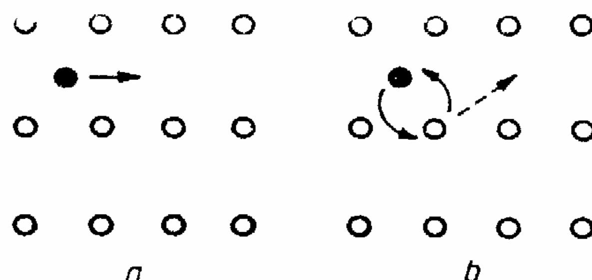


Fig. III.4. Microdifuzie prin trecerea impurităţii într-un interstiţiu vecin : directă (*a*), indirectă (*b*)

Dintre mecanismele amintite mai sus, *a*, *c*, *d* sînt importante în procesul de dopaj cu impurităţi sau de inducere voită a vacanţelor, iar mecanismul *h* este esenţial în procesul de creştere a cristalului.

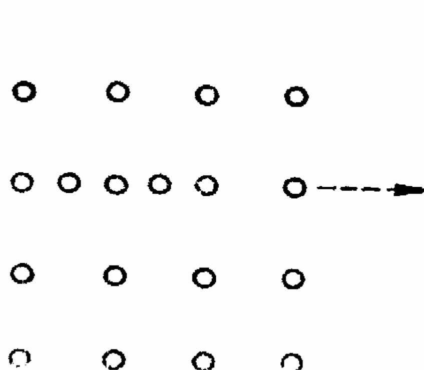


Fig. III.5. Microdifuzie prin deplasarea unei aglomerări de atomi

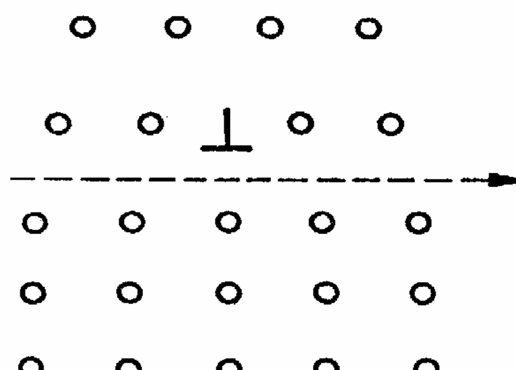


Fig. III.6. Microdifuzie prin deplasarea unei dislocaţii lineare

3.2. LEGILE MACRODIFUZIEI

Fluxul unitar al particulelor ce difuzează este dat de relaţia :

$$\vec{J} = -D \text{ grad } C \qquad \text{(III.1)}$$

unde D este coeficientul de difuzie, iar C concentraţia particulelor care difuzează.

Relaţia (III.1) poartă numele de *legea I a lui Fick*.

Cînd difuzia se face pe direcţia axei X, într-un sistem cartezian de axe, relaţia (III.1) devine :

$$J_X = J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \qquad \text{(III.1 a)}$$

Cînd C depinde atît de coordonate cît şi de timp se poate arăta că variaţia lui C în unitatea de timp se exprimă :

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \qquad \text{(III.2)}$$

în ipoteza că difuzia are loc după direcţia axei X şi că D nu depinde de x.

Fig. III.7. Monodifuzia impurităţilor după axa X

Relaţia (III.2) se numeşte *legea a II-a a lui Fick.*

La relaţia (III.2) se ajunge acceptînd că fluxul unitar J, numărul de particule difuzate ce trec în unitatea de timp, prin unitatea de suprafaţă, pe o direcţie perpendiculară la această suprafaţă, depinde de variabilele spaţiale.

Se poate considera, conform figurii III.7, că J depinde doar de x şi că prin faţa *1* a elementului de volum reprezentat, J are altă valoare decît prin faţa *2*. Numărul de particule ce traversează faţa *1* în intervalul de timp dt este :

$$dN_1=J_1\,dS\,dt,$$

iar numărul de particule ce traversează suprafaţa *2* în intervalul de timp dt este :

$$dN_2=J_2\,dS\,dt.$$

Dar

$$J_2=J_1+\frac{\partial J}{\partial x}dx,$$

aşa că

$$dN_2=\left(J_1+\frac{\partial J}{\partial x}dx\right)dS\,dt.$$

În acelaşi interval de timp dt, numărul particulelor din elementul de volum $dV=dx\,dS$ variază cu :

$$dN=dN_1-dN_2.$$

Ţinînd seama de expresiile de mai sus ale lui dN_1 şi dN_2 se va scrie :

$$dN=\left[J_1-\left(J_1+\frac{\partial J}{\partial x}dx\right)\right]dS\,dt$$

sau

$$dN=-\frac{\partial J}{\partial x}dx\,dS\,dt.$$

Se observă că $\frac{dN}{dx\,dS\,dt}$ nu este altceva decît variaţia în unitatea de timp a numărului de particule din unitatea de volum, care difuzează în direcţia axei X. Se poate scrie :

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{dN}{dx\,dS\,dt}$$

şi deci

$$\frac{dC}{dt}=-\frac{dJ}{dx}.$$

Ţinînd seama de expresia lui J dată de (III.1 *a*), vom scrie :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(-D\frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

sau

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

adică relaţia (III.2), legea a II-a a lui Fick.

Cînd fluxul J urmează o direcţie oarecare, atunci :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$$

sau

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\Delta C. \qquad \text{(III.2 } a\text{)}$$

Coeficientul de difuzie D depinde de temperatură şi de energia de activare a microdifuziei. Fiecare din mecanismele microdifuziei descrise în paragraful anterior se caracterizează printr-o valoare determinată a energiei de activare. În fiecare act al microdifuziei, atomul care difuzează are de învins o barieră de energie potenţială a cărei înălţime este egală cu energia de activare (fig. III.8).

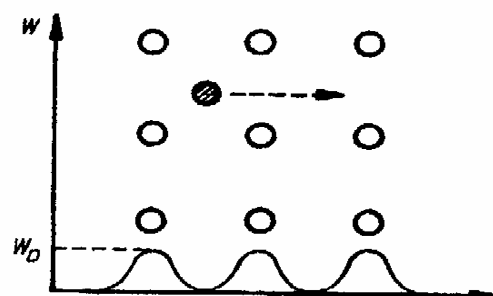


Fig. III.8. Barierele energetice în microdifuzia impurităţilor pe interstiţii

Coeficientul de difuzie se exprimă în funcţie de temperatură :

$$D = D_0 e^{-\frac{W_D}{kT}} \qquad \text{(III.3)}$$

unde :

W_D este energia de activare a microdifuziei,
T — temperatura,
k — constanta Boltzmann,
D_0 — o mărime a cărei semnificaţie o vom preciza ulterior.

Urmărind figura III.8, observăm că probabilitatea ca la o izbire de bariera energetică atomul să iasă din interstiţiu este egală cu $e^{-\frac{W_D}{kT}}$.

În unitatea de timp însă, atomul se izbeşte de bariera energetică de un număr de ori egal cu frecvenţa de oscilaţie a atomilor legaţi în reţeaua cristalină. Probabilitatea ca atomul să treacă în unitatea de timp peste bariera de potenţial este :

$$f = \nu e^{-\frac{W_D}{kT}} \qquad \text{(III.4)}$$

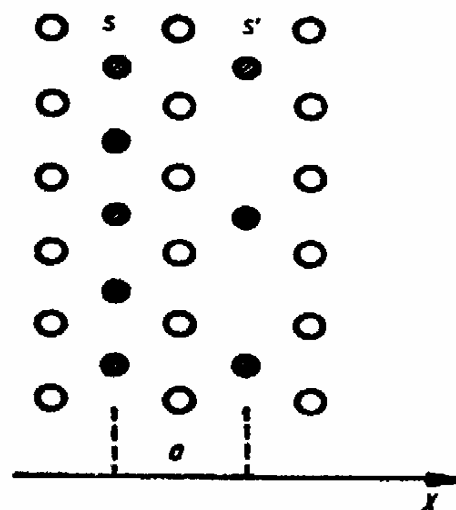


Fig. III.9. Macrodifuzia impurităţilor pe interstiţii

unde ν este frecvenţa de oscilaţie a atomilor.

Să urmărim ce se întîmplă cu atomii de impuritate care difuzează pe interstiţii atunci cînd ne limităm la spaţii cu dimensiuni comparabile cu constanta reţelei, *a* (fig. III.9). Să considerăm că într-un plan perpendicular pe X

se găsesc atomi de impuritate interstițiali, de densitate superficială s. Procesul de difuzie face ca în planul ce se află la distanța a de primul, densitatea atomilor de impuritate să ia valoarea :

$$s'=s+a\frac{ds}{dx}\cdot \qquad (III.5)$$

Numărul de particule ce trece prin unitatea de suprafață, în unitatea de timp, în sensul axei X este :

$$J_1=f\cdot s, \qquad (III.6)$$

iar în sensul opus axei X :

$$J_2=f\left(s+a\frac{ds}{dx}\right)\cdot \qquad (III.7)$$

În bilanț, în sensul axei X se va avea :

$$J=J_1-J_2=-fa\frac{ds}{dx}\cdot \qquad (III.8)$$

Se observă că :

$$s=a\times \text{unit. de supraf.} \times n$$

unde n este concentrația în volum a impurităților.

Ținînd seama de expresia lui s, relația (III.8) capătă forma :

$$J=-fa^2\frac{dn}{dx}$$

sau ținînd seama de expresia lui f :

$$J=-\nu a^2 e^{-\frac{W_D}{kT}}\frac{dn}{dx}\cdot \qquad (III.9)$$

Confruntînd relația (III.9) cu legea I a lui Fick se obține pentru coeficientul de difuzie expresia :

$$D=\nu a^2 e^{-\frac{W_D}{kT}},$$

de unde se capătă pentru D_0 :

$$D_0=\nu a^2,$$

expresie în care intră mărimi ce caracterizează rețeaua cristalină.

Cunoașterea coeficientului de difuzie D este importantă în tehnologia materialelor și dispozitivelor semiconductoare. Energia de activare W_D poate fi determinată uneori din măsurători de conductivitate ionică ; a, constanta rețelei, se determină cu ajutorul difracției cu raze X ; ν se determină cu ajutorul măsurătorilor optice ale spectrelor de absorbție în infraroșu. Avînd aceste mărimi precum și temperatura cristalului se poate determina D.

Coeficientul D poate fi determinat și direct din măsurători făcute cu ajutorul trasorilor radioactivi. În tabelul III.1 sînt redate valorile lui D pentru o serie de atomi ce se folosesc ca impurități la dopajul unor semiconductori cu aplicații largi în tehnică.

Tabelul III.1

Semiconductorul	Impuritatea	D (cm²/s)	W_D (eV)
Si	Li B P	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$ (800 °C) $8 \cdot 10^{-12}$ (1 300 °C) $2 \cdot 10^{-11}$ (1 300 °C)	0,66 3,51 2,52
Ge	Li Cu Au B P	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$ (800 °C) $5 \cdot 10^{-10}$ (800 °C) $1 \cdot 10^{-13}$ (800 °C) $6{,}5 \cdot 10^{-12}$ (800 °C)	0,5 1 2,5 4,6 2,48
GaAs	Cu Zn	$1 \cdot 10^{-5}$ (500 °C) $1 \cdot 10^{-10}$ (850 °C)	0,53 2,8
InSb	Zn Cd	 $1{,}4 \cdot 10^{-16}$ (500 °C)	2,61 1,1
CdS	Cu	$4{,}1 \cdot 10^{-8}$ (500 °C)	0,67
PbS	Cu	$5 \cdot 10^{-5}$ (500 °C)	0,31

BIBLIOGRAFIE

[1] C. A. Wert, Robb, M. T. *Physics of Solids*. Mc Graw Hill, 1964.
[2] B. I. Boltakc. *Difuzia i tocecinîe defektî v poluprovodnikah*. Moskva, 1972.
[3] *Atomic Diffusion in Semiconductors*. Edit. D. Shaw, Plenum Press, London—New York, 1973.

CAPITOLUL IV

DIAGRAME DE FAZĂ

4.1. NOŢIUNI ŞI LEGI REFERITOARE LA FAZA UNUI SISTEM TERMODINAMIC

Practic, în toate procesele întîlnite în tehnologia materialelor semiconductoare avem de-a face cu transformări de fază pe care le putem controla cu ajutorul diagramelor de stare (de fază).

Faza este considerată o porţiune dintr-un sistem termodinamic, omogenă sub aspectul proprietăţilor fizice.

Faza poate conţine mai multe componente, prin *component* înţelegînd un element chimic sau o combinaţie chimică.

Studiul fazelor şi al transformărilor de fază se face la echilibru termodinamic.

Echilibrul termodinamic al unui sistem format din r faze şi n componente satisface următoarele condiţii [1] :

$$\begin{aligned} &P_1=P_2= \ldots\ldots\ldots\ldots =P_r, \\ &T_1=T_2= \ldots\ldots\ldots\ldots =T_r, \\ &\mu_1^1=\mu_1^2= \ldots\ldots\ldots\ldots =\mu_1^r, \\ &\vdots \\ &\mu_n^1=\mu_n^2= \ldots\ldots\ldots\ldots =\mu_n^r; \end{aligned} \qquad \text{(IV.1)}$$

Regula fazelor lui Gibbs stabileşte numărul posibil al fazelor într-un sistem termodinamic.

Numărul gradelor de libertate (a parametrilor independenţi) ai unui sistem termodinamic se exprimă :

$$N=n+2-r. \qquad \text{(IV.2)}$$

Întrucît $N \geqslant 0$ rezultă regula lui Gibbs :

$$r \leqslant n+2. \qquad \text{(IV.3)}$$

Cîteva exemplificări la regula lui Gibbs vor uşura înţelegerea diagramelor de fază ce vor fi prezentate mai departe.

Să considerăm un sistem unicomponent ($n=1$) pentru care $N=3-r$, iar $r \leqslant 3$.

Dacă $r=1$, rezultă $N=2$ (se are o singură fază, de exemplu, gaz, iar parametrii independenţi pot fi presiunea p şi temperatura T). Dacă $r=2$, atunci $N=1$ şi sînt două faze, de exemplu, lichid-gaz, iar parametrul poate fi luat $p\,(T)$, presiunea vaporilor saturaţi fiind funcţie de temperatura sistemului. Dacă $r=3$, se obţine $N=0$ şi cele trei faze solid-lichid-gaz coexistă. Această situaţie se întîlneşte în punctul triplu, cînd p şi T iau valori determinate.

Cînd sistemul este format din două componente ($n=2$), atunci $N=4-r$, iar $r \leqslant 4$. Dacă $r=1$, de exemplu, soluție lichidă, rezultă $N=3$ (parametrii independenți pot fi p, T și C, concentrația soluției). Dacă $r=2$, de exemplu soluție-vapori, în sistemul cu componentele H_2O-NaCl, se obține $N=2$ [parametrii independenți pot fi T și C, iar $p_{sat}(T, C)$]. Cînd cele două faze sînt soluție-gheață, atunci parametrii independenți pot fi p și C, iar $T_{top}(p, C)$. Cînd cele două faze sînt soluție-sare de bucătărie, parametrii independenți sînt p și T, în timp ce $C_{sat}(T, p)$.

4.2. DIAGRAMELE DE FAZĂ

Diagramele de fază prezintă transformările de fază la echilibru termodinamic în funcție de compoziția sistemului considerat.

Diagramele de fază se construiesc cu ajutorul metodelor termografice, microscopice, röntgenografice, electronografice și neutronografice.

Vom aminti, pe scurt, *metoda termografică* [2]. Aceasta constă în stabilirea dependenței temperaturii de timp atunci cînd sistemul trece prin transformări de fază pe seama energiei ce-o schimbă cu exteriorul.

Dacă luăm un sistem unicomponent cristalin (de exemplu, Cu) și-l supunem încălzirii, constatăm creșterea temperaturii lui pînă la o anumită valoare care se păstrează un timp, cînd se petrece transformarea cuprului din solid în lichid. În dependența lui T de timp se constată existența unui palier care semnifică transformarea de fază solid-lichid (fig. IV.1).

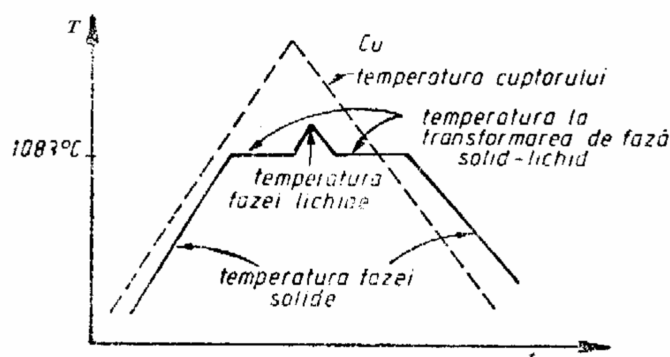


Fig. IV.1. Transformarea de fază solid-lichid

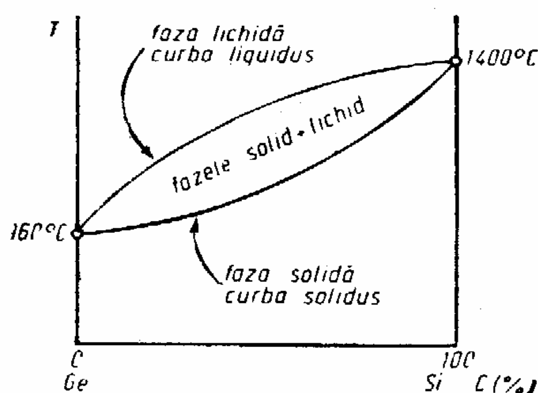


Fig. IV.2. Diagrama de fază a soluțiilor continue

Metoda termografică poate fi folosită și pentru substanțele necristaline, la care transformarea de fază nu mai este marcată printr-un palier, precum și pentru sistemele bicomponente, tricomponente etc.

Diagrama de fază pentru un sistem bicomponent care constituie o soluție continuă (admite orice raport al componentelor) are forma redată în figura IV.2. În afară de sistemul redat în figură, se cunosc de mult ca avînd comportări asemănătoare sistemele Au-Ag, Au-Cu [3] [4]. Din figura IV.2 se înțelege direct că $n=2$, că $T_{top}(C)$, iar p este luată egală cu presiunea atmosferică. Concentrația unui component este dată în % (sau uneori în fracție zecimală).

La transformarea solid-lichid, în dependența $T(t)$ nu va mai interveni un palier. După cum se observă din figura IV.2, transformarea de fază solid-

lichid, în cazul sistemului bicomponent, se petrece într-un interval de temperatură, mai mare sau mai mic în funcţie de compoziţia sistemului (C).

Raportul maselor fazelor solidă şi lichidă la o temperatură determinată cuprinsă între curbele liquidus şi solidus se poate calcula pentru soluţiile continue cu ajutorul regulii pîrghiei. După cum se poate vedea din figura IV.3, cînd sistemul atinge temperatura T_1 el se află pe curba solidus, pornind din starea solidă, cu concentraţia C_0. În momentul în care intervine transformarea de fază, partea lichidă se caracterizează prin concentraţia C_{L0}. Continuăm să încălzim sistemul şi ajungem în punctul A, de temperatură T_2, unde faza lichidă are concentraţia C_L, iar cea solidă C_S. Cînd se atinge curba liquidus, la temperatura T_3, faza solidă are concentraţia C_{Sf}. Mai sus de curba liquidus, acolo unde avem numai fază lichidă, din nou sistemul este caracterizat de o singură concentraţie C_0. Trebuie precizat că în toate cazurile de mai sus ne-am referit la concentraţiile siliciului în soluţie Ge-Si. De asemenea, trebuie precizat că în calculele care urmează, concentraţia este exprimată ca fracţie zecimală şi nu în procente. Pentru punctul A se poate scrie :

Fig. IV.3. Diagrama de fază a soluţiilor continue (regula pîrghiei)

$$L \cdot C_L + S \cdot C_S = C_0 \, (S+L) \qquad \text{(IV.4)}$$

unde L şi S au fost notate masele fazelor lichidă, respectiv solidă.

În membrul stîng al relaţiei (IV.4) se are masa Si răspîndit în cele două faze coexistente, în dreapta masa aceluiaşi component cînd întreaga masă $S+L$, ce o întîlnim în punctul A, era în stare solidă şi cînd concentraţia Si era C_0. Din relaţia (IV.4) se obţine :

$$S \, (C_S - C_0) = L \, (C_0 - C_L), \qquad \text{(IV.4 } a\text{)}$$

de unde

$$\frac{S}{L} = \frac{C_0 - C_L}{C_S - C_0} = \frac{l}{s}, \qquad \text{(IV.5)}$$

l şi s fiind lungimi care pot fi obţinute pe diagramă ca reprezentînd diferenţele $l = C_0 - C_L$ şi respectiv, $s = C_S - C_0$.

Relaţia (IV.5) poartă numele, uşor de înţeles, de *regula pîrghiei*.

Ţinînd seama de comportarea sistemului între curbele solidus şi liquidus, separînd cele două faze lichidă şi solidă, o păstrăm pe aceea care este îmbogăţită în elementul care ne interesează.

Soluţiile continue mai prezintă şi diagrame de forma celor redate în figura IV.4.

În cele mai multe din cazuri, sistemele bicomponente nu formează soluţii continue pentru că în stare solidă, un element se dizolvă puţin în celălalt element sau practic nu se dizolvă.

La sistemele bicomponente se întîlneşte tipul *eutectic* de diagramă. În figura IV.5 este reprezentată diagrama de tip eutectic, care are drept proprietate caracteristică o temperatură minimă pe curba liquidus pentru o compo-

ziţie determinată a sistemului. În cazul diagramei redate în figura IV.5, practic, elementele sistemului în faza solidă nu formează soluţii. Analiza termografică a sistemului, luînd o compoziţie determinată a acestuia, conduce la dependenţele de timp ale temperaturii redate în figura IV.6 *a*. În figura IV.6 *b* sînt

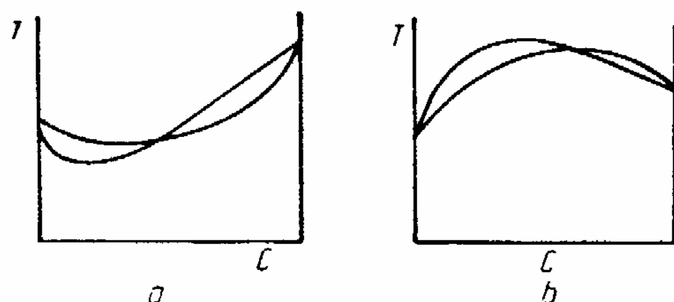


Fig. IV.4. Diagrame de fază a soluţiilor continue

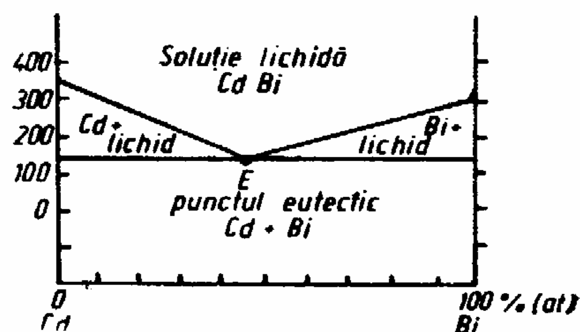


Fig. IV.5. Diagrama eutectică

marcate punctele pe diagramă cărora le corespund frîngerile sau palierele din figura IV.6 *a*. Se observă că atunci cînd un element este pur, temperatura de topire a acestuia prezintă un palier (curba *1*). Pentru o compoziţie oarecare a sistemului cînd se atinge curba liquidus, dependenţa T (t) (curba *2*) prezintă o frîngere. Pe măsură ce temperatura coboară se formează faza solidă, iar faza lichidă îşi modifică compoziţia pînă ajunge în punctul eutectic E. În acest punct unde curba liquidus atinge curba solidus, dependenţa T (t) prezintă un palier. Se formează faza solidă cu separarea elementelor sistemului.

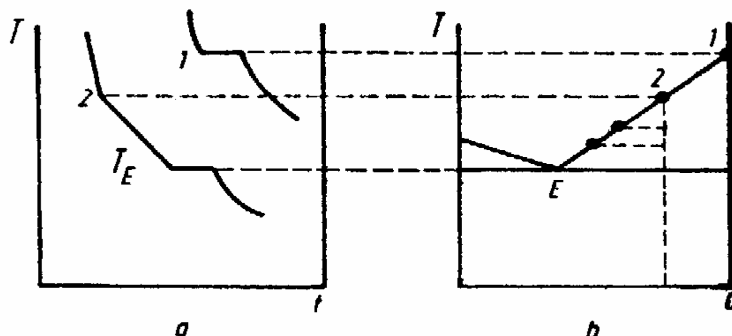


Fig. IV.6. Ridicarea diagramei eutectice

Diagrama eutectică se întîlneşte şi în cazul în care un element dizolvă puţin în celălalt (fig. IV.7). Cînd predomină unul din elemente se poate forma o soluţie solidă cu celălalt element dizolvat. Pe diagramă sînt reprezentate domeniile unde sînt întîlnite fiecare soluţie solidă α sau β şi unde coexistă cele două soluţii solide formînd faza solidă. Între curba liquidus şi curba solidus, de o parte a punctului eutectic se va găsi soluţia α+lichid şi de cealaltă parte a punctului eutectic, soluţia β+lichid.

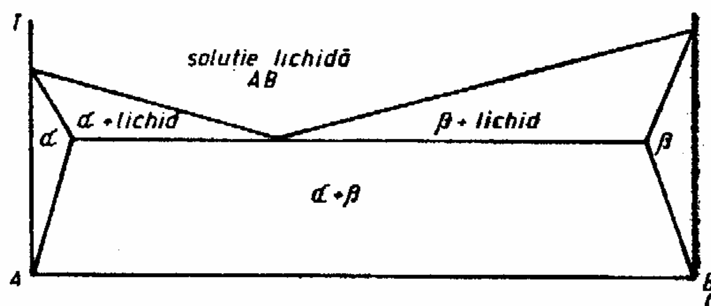


Fig. IV.7. Diagrama eutectică cu formarea soluţiilor solide

Trebuie subliniat faptul că o solubilitate relativ mică a unui element într-un semiconductor poate fi esenţială în modificarea proprietăţilor electrice, optice, fotoelectrice, luminescente ale semiconductorului.

Pentru sistemele bicomponente în care se formează compuşi chimici poate să fie proprie diagrama de tip *distectic*, care constă din două diagrame de tip

eutectic (fig. IV.8) în care nu se formează practic soluții solide. Pentru fiecare parte eutectică, lucrurile se judecă așa cum am văzut în cazul diagramei eutectice simple, dar în loc de a avea două elemente chimice se întîlnesc, pe de o parte, un singur element chimic și pe de altă parte, combinația chimică.

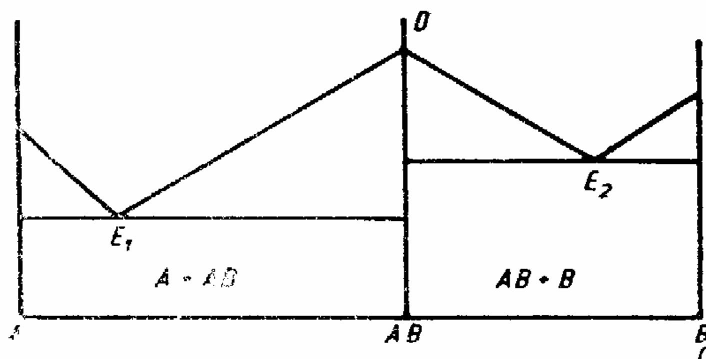


Fig. IV.8. Diagrama distectică

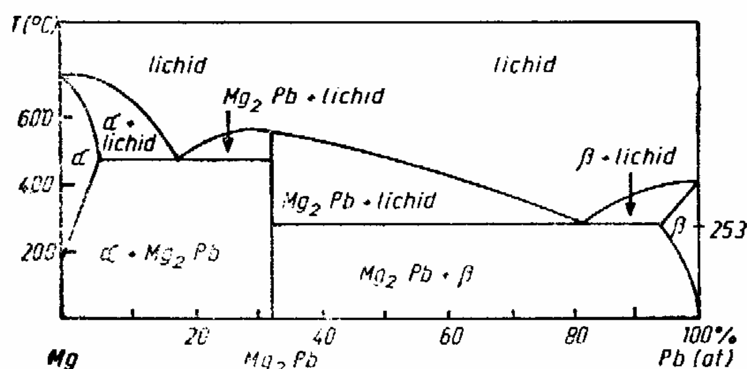


Fig. IV.9. Diagrama distectică cu formarea de soluții solide

Diagrama distectică poate prezenta și domenii cu soluții solide. Un exemplu este redat în figura IV.9. Deși pe figură nu a fost desenat, trebuie spus că în jurul punctului în care se formează combinația chimică, există de asemenea un domeniu de soluție solidă în care intră combinația însăși.

La sistemele formate din două componente se întîlnesc și diagrame de tip *peritectic*, la care se constată o variație monotonă a temperaturii pe curba liquidus, pornind de la situația cînd sistemul este format dintr-unul din elemente pînă se ajunge la situația cînd sistemul este format doar din celălalt element (fig. IV.10).

Pentru sistemele cu trei componente se folosesc diagramele de fază construite cu ajutorul *triunghiului echilateral al lui Gibbs* (fig. IV.11). Pe înălțimea ridicată pe latura *CB* se notează concentrația elementului *A*, pe înălțimea ridicată pe latura *AB* se notează concentrația elementului *C*, iar pe înălțimea ridicată pe latura *AC* se notează concentrația elementului *B*.

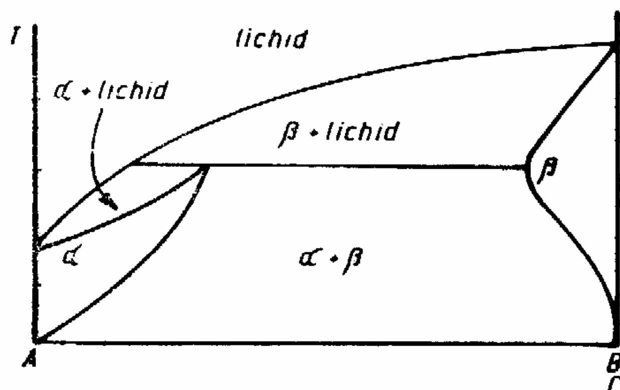


Fig. IV.10. Diagrama peritectică cu formarea de soluții solide

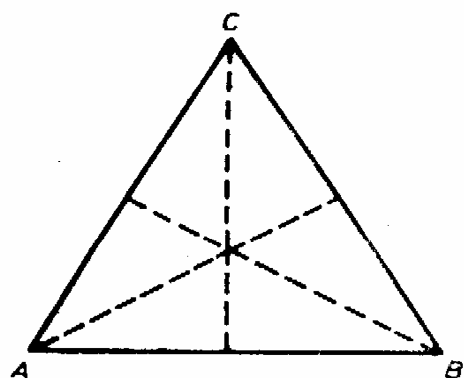


Fig. IV.11. Reprezentarea compoziției soluțiilor ternare (sau sistemele cu trei componente)

Pentru a obține diagrama de fază a unui sistem tricomponent se folosește o reprezentare în spațiu care are ca bază triunghiul Gibbs. Pe perpendiculara la triunghi se reprezintă temperatura și pe plane ce conțin axa temperaturii,

curbele liquidus şi solidus (fig. IV.12). Se formează curbe eutectice care se pot întîlni într-un punct eutectic pentru care sistemul are o compoziţie determinată.

Proiecţia curbelor eutectice în planul triunghiului lui Gibbs este redată în figura IV.13 pentru sistemul tricomponent format din Pb, Sn şi Bi.

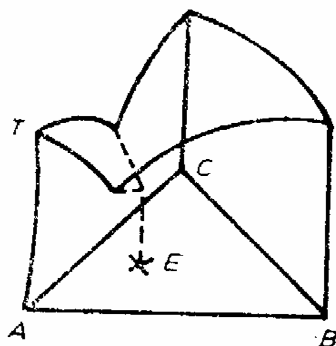


Fig. IV.12. Diagrama de fază în cazul sistemelor cu trei componente

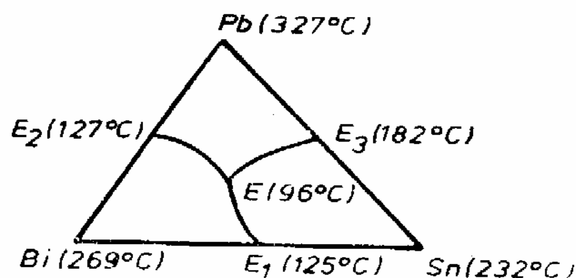


Fig. IV.13. Proiecţia în planul concentraţiilor, a diagramei de fază a unui sistem format din trei componente

4.3. COEFICIENTUL DE RĂSPÎNDIRE

În controlul dopajului (impurificării) semiconductorilor, de o importanţă deosebită este cunoaşterea *coeficientului de răspîndire*. Acest coeficient, notat cu k_0, caracterizează solubilitatea unui element în alt element sau într-o combinaţie chimică. Pentru a da expresia cantitativă a coeficientului k_0, ne folosim de figura IV.14 în care avem reprezentată o parte dintr-o diagramă eutectică, cu formarea de soluţii solide de Ge cu Sb. Se cunoaşte că stibiul se dizolvă într-un procent mic în Ge.

Pe axa temperaturilor delimităm un interval mic ΔT pornind din punctul în care curba liquidus intersectează această axă. Se duce o paralelă, de la capătul de jos al intervalului ΔT, la axa concentraţiilor, care intersectează curbele solidus şi liquidus făcînd cu acestea unghiurile α_1 şi α_2. Pe figură, C_L şi C_S sînt concentraţii ale Sb în Ge, iar C_M este concentraţia maximă a Sb în soluţia formată cu Ge. Se observă că:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{\Delta T}{C_L}, \quad \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{\Delta T}{C_S}. \qquad \text{(IV.6)}$$

Se defineşte coeficientul k_0 astfel:

$$k_0 = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2} = \frac{\frac{\Delta T}{C_L}}{\frac{\Delta T}{C_S}} = \frac{C_S}{C_L}. \qquad \text{(IV.7)}$$

S-a stabilit că există relaţia numerică aproximativă:

$$C_M = 0{,}1\, k_0. \qquad \text{(IV.8)}$$

În figura IV.15 sînt prezentate valorile lui C_M pentru o serie de elemente dizolvate în Ge şi Si şi totodată şi valorile lui k_0.

Se constată şi din figura IV.15 că relaţia (IV.8) este într-adevăr o relaţie aproximativă.

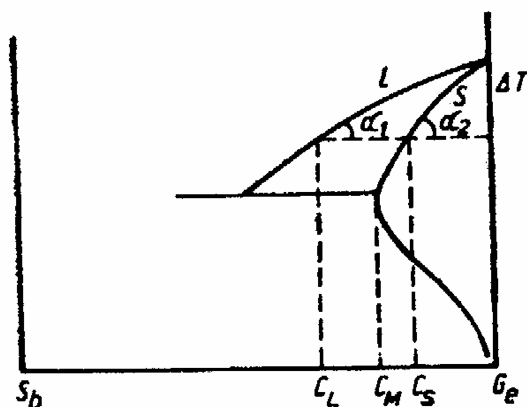


Fig. IV.14. Condiţiile de definire a lui k_0

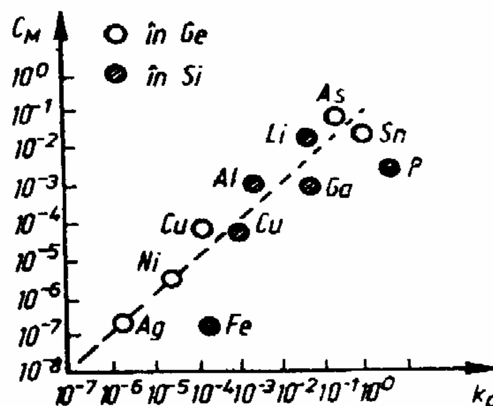


Fig. IV.15. Dependenţa solubilităţii maxime de valoarea lui k_0

BIBLIOGRAFIE

[1] L. P. Landau, E. M. Lifşiţ. *Statisticeskaia fizika*. Izd. Nauka, Moskva, 1964.

[2] B. F. Ormont. *Vedenie v fiziceskuiu himiiu i kristalohimiiu poluprovodnikov*. Izd. Vîsşaia şkola, Moskva, 1973.

[3] C. A. Wert, R. M. Thomson. *Physics of Solids*. New York, 1964.

[4] A. D. Pelton, W. T. Thomson. *Progress in Solid State Chemistry*. Pergamon Press, V. 10, part. 3, 1975, p. 119.

CAPITOLUL V

TEORIA CREŞTERII CRISTALELOR

5.1. CLASIFICAREA METODELOR DE CREŞTERE A CRISTALELOR

Clasificarea metodelor de creştere a cristalelor se face pornind de la criterii diferite.

Dacă se are în vedere starea de agregare de origine, metodele se clasifică : *a)* din fază gazoasă ; *b)* din topitură ; *c)* din soluţie.

Clasificarea se poate face după „forţa" determinantă a procesului de creştere : aceasta fiind *a)* gradientul de presiune, *b)* gradientul de temperatură, *c)* gradientul de concentraţie (sau a potenţialului chimic).

Sau după natura fizico-chimică a procesului de creştere :

a) din faza gazoasă prin :
— sublimare-condensare,
— reacţie chimică în faza gazoasă,
— transport chimic ;

b) din topitură, pe seama :
— gradientului de temperatură care apare între topitură şi cristal datorită pierderii căldurii de către cristal,
— gradientului de temperatură datorat răcirii forţate a cristalului (Czochralski, Kiropoulos),
— gradientului de temperatură în lungul creşterii, realizat din exterior prin construcţia specială a cuptorului (Bridgman, Chalmers, Stockbarger),
— gradientului realizat în partea superioară a cristalului, care creşte pe verticală (Verneuille),
— topirii zonare, cînd partea topită este încadrată de două părţi solide ale cristalului ;

c) din soluţie prin :
— subrăcirea cristalului (difuzia moleculelor substanţei din soluţie către cristal),
— regim hidrodinamic natural (convecţie),
— regim hidrodinamic forţat (agitare continuă a soluţiei).

5.2. FORMAREA GERMENELUI (NUCLEAŢIA)

Procesul de creştere a cristalului conţine două etape, aceea a formării germenelui (nucleaţiei) şi a creşterii propriu-zise a cristalului [1—4].

Formarea germenelui (nucleaţia) are loc în condiţii fizice diferite de cele ale creşterii propriu-zise a cristalului.

5.2.1. FORMAREA GERMENELUI DIN FAZA GAZOASĂ

Pentru a se înţelege uşor condiţiile fizice necesare formării germenelui, vom reaminti cu ajutorul figurii V.1 că la echilibru termodinamic, trecerea moleculelor din faza gazoasă în faza solidă este compensată de trecerea inversă a moleculelor. Acelaşi lucru se întîmplă şi cu trecerile gaz-lichid şi lichid-solid. Pe diagrama $p-T$, tranziţiile de fază la echilibru sînt reprezentate prin linii pline. Atunci cînd sistemul este iniţial în faza gazoasă poate fi trecut în faza solidă numai dacă faza gazoasă este adusă într-o stare de suprasaturare critică la care se ajunge răcind sistemul de la T_1 la T_2, păstrînd presiunea constantă (p_2) sau mărind presiunea de la p_1 la p_2, dar păstrînd temperatura constantă (T_2). Curba de suprasaturare critică este reprezentată punctat.

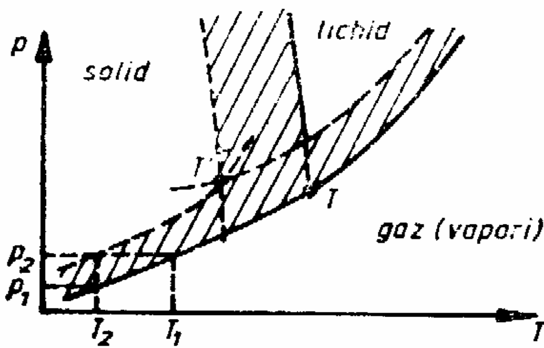


Fig. V.1. Transformările de fază în apropierea punctului triplu

Raportul $\frac{p_2}{p_1}$ se numeşte *suprasaturare critică*, iar $\Delta T = T_1 - T_2$ se numeşte *subrăcire critică*.

Între curbele de echilibru şi cele critice se situează domeniul stărilor *metastabile* (părţile haşurate).

În procesul de formare a germenelui cristalin, prin analogie cu ce se întîmplă la formarea picăturii de lichid din faza gazoasă, intră în joc două forme de energie, una fiind *energia de volum* pe care o exprimăm: $V\frac{kT}{v}\ln\frac{p_r}{p_\infty}$, unde p_∞ este presiunea vaporilor de echilibru cînd lichidul are suprafaţă plană (sau lichidul formează o sferă cu raza infinită), p_r presiunea vaporilor la echilibru pentru picătura de rază r, v este volumul unei molecule, k este constanta Boltzmann, T — temperatura sistemului, iar V este volumul picăturii de lichid. În forma dată, relaţia o considerăm valabilă şi pentru germenele cristalin. Altă energie este cea *superficială*, considerată de asemenea valabilă pentru germenele cristalin şi care are expresia σS, unde σ este tensiunea superficială, iar S este suprafaţa picăturii de lichid. Cînd germenele este înconjurat din toate părţile de gaz, zicem că se petrece *germinarea (nucleaţia) omogenă*, iar energia lui de formare are expresia :

$$\Delta G = \Delta G_{om} = \sigma S - V\frac{kT}{v}\ln\frac{p_r}{p_\infty} \quad (V.1)$$

sau

$$\Delta G = \Delta G_{om} = 4\pi r^2\sigma - \frac{4\pi r^3}{3}\frac{kT}{v}\ln\frac{p_r}{p_\infty}. \quad (V.2)$$

Se notează adesea :

$$\Delta G_v = \frac{kT}{v}\ln\frac{p_r}{p_\infty}, \quad (V.3)$$

iar relaţia (V.2) se mai scrie sub forma :

$$\Delta G = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v. \quad (V.4)$$

Dacă se reprezintă ΔG în funcţie de r (fig. V.2) se constată o valoare maximă a energiei de formare a germenelui. Această valoare o putem calcula dacă mai întîi calculăm raza germenelui corespunzător maximului, din condiţia :

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r}=0. \tag{V.5}$$

Se obţine :

$$r_{\text{critic}}=\frac{2\sigma}{\Delta G_v}. \tag{V.6}$$

Trecînd de această rază numită *critică* începe creşterea propriu-zisă a cristalului. Folosind raza critică găsim *energia critică* (energia maximă) de formare a germenelui :

$$\Delta G_{\text{critic}}=\frac{16\pi\sigma^2}{3(\Delta G_v)^3} \tag{V.7}$$

Introducînd expresia lui ΔG_v, care conţine presiunea, în relaţia (V.6), se obţine :

$$\frac{kT}{v}\ln\frac{p_{r\,crit}}{p_\infty}=\frac{2\sigma}{r_{critic}}, \tag{V.8}$$

numită *relaţia Gibbs-Thomson.*

După cum rezultă din relaţia (V.8), cu cît r_{critic} este mai mic, cu atît suprasaturarea critică este mai mare. După formarea germenelui critic se continuă creşterea cristalului cu o suprasaturare mai mică decît cea critică [5] [6].

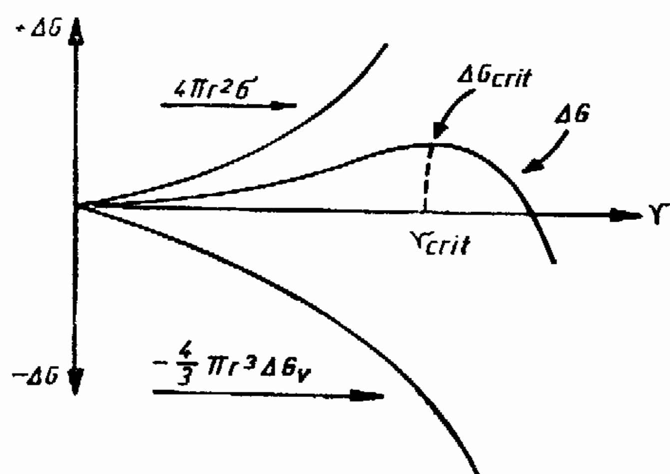


Fig. V.2. Dependenţa energiei de formare a germenelui în funcţie de raza acestuia

5.2.2. RATA NUCLEAŢIEI (DE GERMINARE)

Pentru a calcula rata de nucleaţie trebuie cunoscută concentraţia germenilor.

Pentru aceasta, în lucrarea [6] se face presupunerea că într-o primă etapă a nucleaţiei (germinării) pot exista condiţii metastabile care pot fi asimilate cu o stare staţionară în care atîţi germeni critici cîţi se formează, tot atîţi se reevaporă (se redizolvă). Astfel, într-o primă aproximaţie, devine posibilă folosirea statisticii Boltzmann, considerînd că energia de formare a germenelui critic este o energie de „activare" care să intre la exponentul funcţiei de distribuţie.

Numărul nucleelor (germenilor) critice din unitatea de volum, în starea staţionară menţionată, se va exprima :

$$\mathcal{W}=Z'e^{-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}} \tag{V.9}$$

unde Z' este un factor preexponenţial a cărui formă explicită este dată în lucrările [1] [2] [7].

Nucleele critice în starea staţionară pot fi caracterizate de un *timp mediu de viaţă,* τ. Atunci, acelaşi număr de nuclee din unitatea de volum va fi dat de expresia :

$$\mathcal{W}=J'\tau, \tag{V.10}$$

unde evident J' este rata de formare a nucleelor, adică o mărime egală cu numărul de nuclee critice formate în unitatea de timp şi unitatea de volum.

Folosind relaţiile (V.9) şi (V.10) se obţine pentru rata de formare a germenilor critici expresia :

$$J'=Z'\frac{1}{\tau}e^{-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}}. \quad (V.11)$$

unde Z' este o constantă.

Pentru a apropia mai mult imaginea teoretică aproximativă, redată mai sus, de situaţia reală, cu alte cuvinte pentru a permite sistemului să treacă la etapa de dezvoltare a germenelui peste dimensiunile critice, pentru a începe procesul de creştere a cristalului, s-a presupus că jumătate din numărul germenilor stării staţionare se reevaporă, iar jumătate continuă să crească. În felul acesta este considerată distrugerea stării staţionare care a fost presupusă ca existînd, mai înainte.

Rata de nucleaţie capătă expresia :

$$J=\frac{J'}{2}=\frac{Z'}{2}\frac{1}{\tau}e^{-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}} \quad (V.12)$$

Un alt mod de rezolvare a problemei ratei de nucleaţie, plecînd de la ideea că pînă la formarea germenelui critic are loc un şir de „reacţii chimice", se întîlneşte în lucrarea [8].

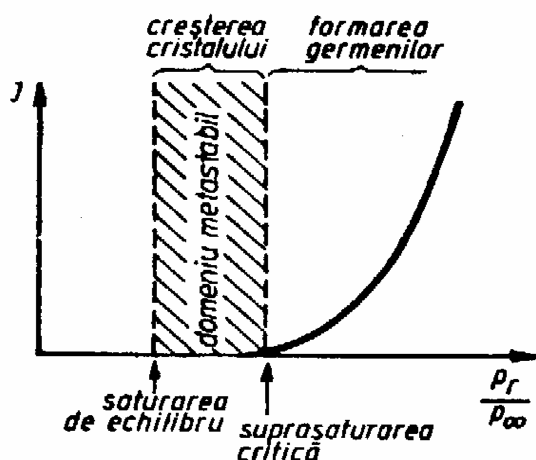


Fig. V.3. Dependenţa ratei de formare a germenilor de suprasaturare

Formarea nucleelor bazată pe o teorie cinetico-moleculară este prezentată în lucrarea [9].

Trăsătura caracteristică însă a ratei de nucleaţie, indiferent de teoria folosită la stabilirea ei, este dependenţa explozivă de suprasaturare şi de valoarea lui σ.

Folosind relaţia (V.12), dependenţa ratei de nucleaţie de suprasaturare este redată în figura V.3. Apariţia unui număr foarte mare de germeni complică adesea procesul de creştere a cristalului. Prin ceea ce se numeşte *controlul nucleaţiei* este necesar ca din mulţimea de germeni ce pot apare să se creeze condiţii ca doar un singur germene să se dezvolte şi să devină cristal de dimensiunile dorite. Metodele experimentale prin care se realizează controlul nucleaţiei vor fi prezentate ulterior. După ce se trece în stadiul de cristal, deci după ce s-a depăşit stadiul de germene critic, creşterea se face în condiţiile conţinute de domeniul haşurat în figura V.3.

5.2.3. NUCLEAŢIA (GERMINAREA) ETEROGENĂ

Cînd germenele (nucleul) nu se formează în mediu gazos, ci pe o suprafaţă solidă, vorbim de *nucleaţia eterogenă*. Contactul cu o suprafaţă solidă conduce la micşorarea (modificarea) energiei de formare a germenelui critic.

Prin analogie cu picătura de lichid, la nucleaţia eterogenă se întîlnesc următoarele situaţii (fig. V.4) :

a) unghiul de racord $\theta=180°$, $\Delta G_{et}=\Delta G_{om}$;

b) unghiul de racord $180°>\theta>0°$, $\Delta G_{et}<\Delta G_{om}$;

c) unghiul de racord $\theta=0°$, $\Delta G_{et}=0$.

Desigur că situaţia *b*) este proprie cazurilor reale. Situaţiile *a)* şi *c)* sînt idealizate.

Pentru un nucleu critic de forma unei ventuze (situaţia *b*), energia de formare poate fi exprimată cu ajutorul energiei de formare a nucleului critic omogen şi a unghiului de racord θ [6] :

$$\Delta G_{et}=\Delta G_{om}\frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}. \quad \text{(V.13)}$$

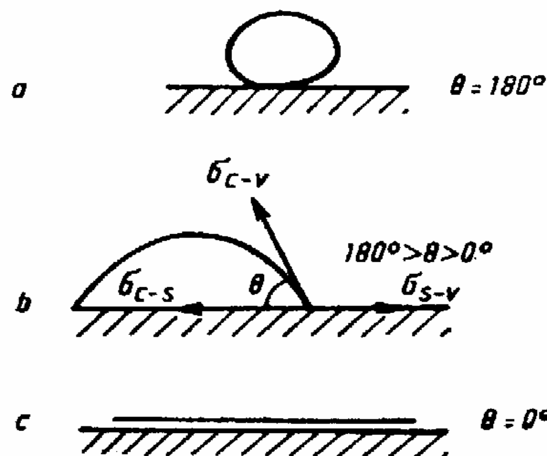


Fig. V.4. Formarea eterogenă a germenilor (σ_{s-v}, σ_{c-s}, σ_{c-v} sînt tensiuni superficiale)

În relaţia (V.13) intervine un factor unghiular :

$$\Phi=\frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \quad \text{(V.14)}$$

care ia valorile (fig. V.5) :

$\Phi=1$ la $\theta=180°$;

$\Phi=0$ la $\theta=0°$.

Atunci cînd nucleul (germenele) critic se formează într-o scobitură (adîncitură) a suprafeţei solide, energia lui de formare va scădea faţă de situaţia cînd el se formează pe o suprafaţă plană (fig. V.6).

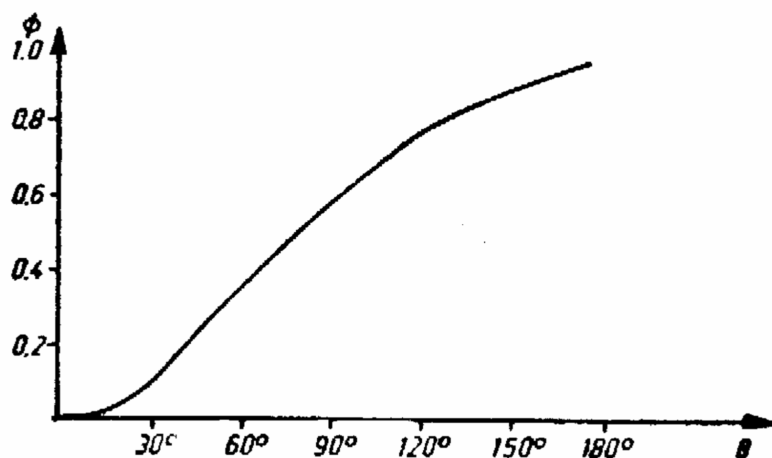


Fig. V.5. Factorul unghiular

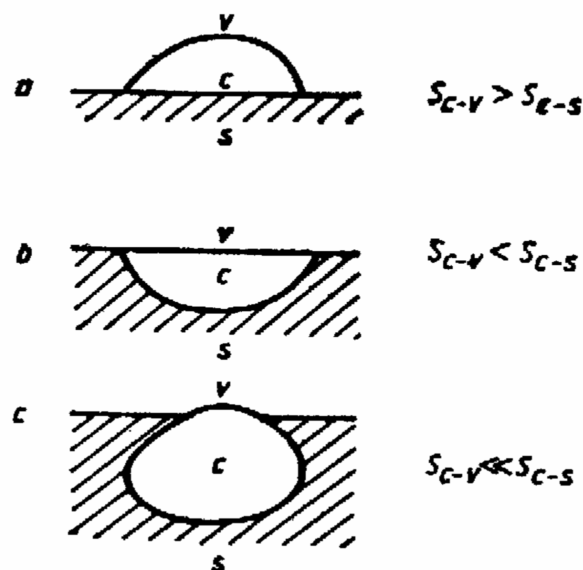


Fig. V.6. Formarea eterogenă a germenilor pe o suprafaţă cu neregularităţi (*b* şi *c*)

Nucleaţia eterogenă a fost studiată intens urmărindu-se influenţa asupra ei a [10] :

defectelor punctuale sau de alt tip, considerate centri activi ai nucleaţiei ;

— contaminării suprafeţei suport (gazele adsorbite pot determina atît creşterea cît şi descreşterea energiei de formare) ;

— cîmpului electric aplicat la suprafaţa solidă suport.

5.2.4. ALTE CARACTERISTICI ALE NUCLEAŢIEI DIN FAZA GAZOASĂ

a) Se întîlnesc situaţii cînd nucleaţia fazei solide se realizează după ce s-a trecut prin stadiul nucleaţiei fazei lichide. În figura V.1 se observă că la dreapta punctului notat cu T', suprasaturarea sau subrăcirea pot fi realizate mai uşor pentru formarea germenelui lichid din faza gazoasă şi apoi se poate forma germenele solid.

b) Dacă energia de formare a germenelui amorf este mai mică decît energia de formare a germenelui cristalin se dezvoltă faza amorfă.

c) În vid ultraînalt s-a stabilit existenţa a două etape în formarea germenilor. În prima etapă are loc adsorbţia pe suprafaţa solidă a mai multor straturi atomice (moleculare). La grosimea de ~20 Å şi la suprasaturaţia de ~2 începe nucleaţia în stratul multiatomic.

5.2.5. NUCLEAŢIA (GERMINAREA) ÎN TRANSFORMAREA LICHID - SOLID

Rata nucleaţiei în transformarea de fază lichid-solid creşte mult mai lent cu creşterea subrăcirii decît în cazul transformării gaz (vapori)-solid [11]. Aceasta permite şi un control ma uşor al nucleaţiei.

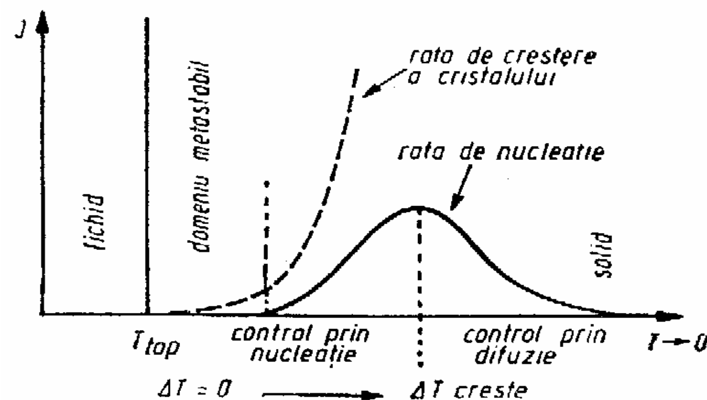


Fig. V.7. Dependenţa ratei de formare a germenilor în topitură de subrăcire

Rata nucleaţiei atinge un maxim cu creşterea lui ΔT (fig. V.7). Nucleaţia din topitură este puternic influenţată de difuzia moleculelor, ce se petrece într-un mediu vîscos.

Rata nucleaţiei se va exprima [12] :

$$J = n\,\frac{kT}{h}\,e^{-\frac{\Delta G_n - \Delta G_D}{kT}} \qquad (V.15)$$

unde : $\Delta G_n \sim \frac{1}{(\Delta T)^2}$ este energia de activare a nucleaţiei,

ΔG_D — energia de activare a difuziei, practic independentă de temperatură,

$\frac{kT}{h}$ — frecvenţa de trecere a frontierei dintre faze,

n — numărul de molecule din unitatea de volum în topitură.

Cum rezultă din relaţia (V.15) şi din figura V.7, pînă în dreptul maximului, energia de nucleaţie controlează procesul, iar după maxim, energia de activare a difuziei controlează procesul de formare a germenilor. Odată cu mărirea subrăcirii, viscozitatea mediului creşte, difuzia moleculelor spre faţa germenilor se face mai greu, iar rata de formare a germenilor tinde către zero.

Tot din figura V.7 rezultă că la transformarea lichid-solid, condițiile de creștere propriu-zisă a cristalului se plasează în domeniul metastabil și evident, diferă de condițiile de formare a germenilor critici.

5.3. TEOREMA GIBBS-WULFF

5.3.1. HABITUSUL CRISTALULUI

Dintr-un punct din interiorul cristalului ducem normalele la fețele lui (fig. V.8). Notăm ariile fețelor cu S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, iar lungimile perpendicularelor (vectorilor perpendiculari) cu h_1, h_2, h_3, h_4, h_5. Direcțiile vectorilor perpendiculari la fețele cristalului constituie o caracteristică a cristalului care nu depinde de condițiile de creștere. În schimb, lungimea vectorilor depinde de condițiile de creștere.

Forma cristalului care depinde atît de direcțiile cît și de lungimile vectorilor *h* poartă numele de *habitus*.

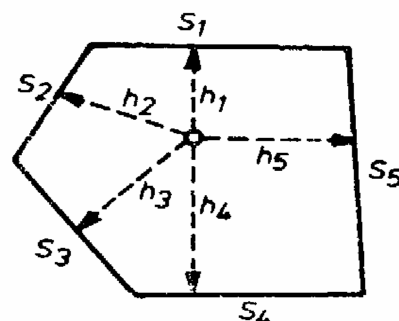


Fig. V.8. Habitusul cristalului

5.3.2. TEOREMA GIBBS-WULFF

Gibbs a arătat că forma cristalului, la echilibru termodinamic, satisface condiția de minim a energiei libere de suprafață. Dacă σ_i este energia superficială, specifică, proprie unei fețe și S_i aria acesteia, atunci condiția matematică pentru forma cristalului la echilibru se scrie :

$$\delta \left(\sum_i \sigma_i S_i\right) = 0. \qquad \text{(V.16)}$$

În lucrarea [13] se arată că dacă forma cristalului satisface condiția (V.16), atunci :

$$h_i = \lambda \sigma_i, \qquad \text{(V.17)}$$

unde λ este un parametru constant pentru un tip de cristal.

Teorema Gibbs-Wulff se formulează atunci astfel : *pentru o substanță dată, cristalele vor avea forma asemănătoare, independentă de dimensiuni*. Această teoremă se verifică mai ales în cazul cristalelor de dimensiuni mici.

Pornind de la relația (V.17) se pot ridica diagrame ale energiilor specifice de suprafață ale fețelor în funcție de orientarea acestora.

Trebuie să subliniem faptul că în cele redate mai înainte s-a neglijat energia muchiilor cristalului. Or, în anumite condiții, această energie poate să joace un rol însemnat și deci ea nu poate fi întotdeauna neglijată.

5.4. TEORII ALE CREŞTERII CRISTALELOR

5.4.1. STRUCTURA ATOMICĂ A FEŢEI CRISTALULUI

Cristalul se consideră format din mici cuburi, fiecare cub reprezentînd o moleculă (atom) (fig. V.9). La faţa cristalului, moleculele (atomii), considerînd legături homeopolare între acestea, nu se aşază astfel încît să realizeze o suprafaţă perfect plană. În diferitele situaţii în care se poate găsi atomul (molecula), energia lui de legătură ia valoarea (fig. V.9) : în poziţia A, egală cu φ, în poziţia B, egală cu 2φ, în poziţia C, numită şi *pasul repetat*, egală cu 3φ, în poziţia D, egală cu 4φ, în poziţia E, egală cu 5φ, iar în interiorul cristalului, energia de legătură este egală cu 6φ. Dacă ne gîndim că putem construi cristalul prin aducerea moleculei (atomului) în pasul repetat, constatăm că în medie, unei molecule îi revine energia de legătură $W=3\varphi$. Înmulţind această energie cu numărul de molecule ale cristalului, aflăm energia necesară pentru a desface cristalul în molecule componente.

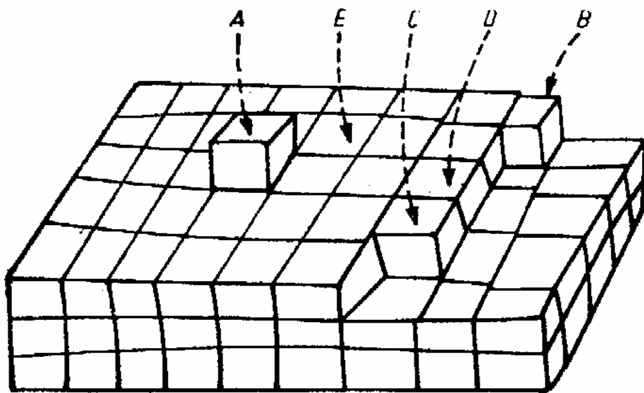


Fig. V.9. Locurile ocupate de molecule pe faţa cristalului

5.4.2. MECANISME DE CREŞTERE A CRISTALULUI PRIN PASUL REPETAT

Primul mecanism referitor la creşterea cristalului, dezvoltat în lucrarea [16], presupunea că atomul (molecula) nimereşte din faza gazoasă direct în pasul repetat.

Rata de condensare era considerată proporţională cu presiunea fazei gazoase $J_c \sim p$, iar cea de evaporare se exprimă cu ajutorul unei funcţii exponenţiale de forma: $\nu_0 e^{-\frac{W}{kT}}$. Rata de creştere a cristalului, diferită de rata de condensare, se obţine cu multe ordine de mărime mai mică decît cea reală. În lucrarea [6] se face presupunerea că la creştere participă şi atomi adsorbiţi pe faţa cristalului şi care migrează (difuzează) către pasul repetat, nimerind în acesta din urmă. Viteza de evaporare este exprimată cu ajutorul funcţiei exponenţiale $\nu_0 e^{-\frac{w_{ad}}{kT}}$ (fig. V.10), unde w_{ad} este energia de adsorbţie a unui atom (sau moleculă).

În figura V.10, pe axa ordonatei este reprezentată energia de legătură, iar pe abscisă distanţa pe suprafaţa cristalului de la punctul în care a fost adsorbită iniţial molecula. După adsorbţie, pentru a trece într-o nouă poziţie de echilibru, molecula trebuie să escaladeze o barieră energetică de înălţime $w_{ad}-w_{sad}$. Rata de migrare a atomilor se exprimă cu ajutorul funcţiei exponenţiale :

$$\nu_0 e^{-\frac{w_{ad}-w_{sad}}{kT}}.$$

Raportul dintre rata de migrare şi rata de evaporare dă numărul de salturi pe care le face un atom la faţa cristalului pînă se reevaporă. Se obţine $e^{-\frac{w_{sad}}{kT}}$. În toate expresiile referitoare la creşterea cristalului, redate mai sus nenumerotate, ν_0 reprezintă frecvenţa de vibraţie a atomilor din reţeaua cristalină.

Tabelul V.1

Energie	cvc	cfc	hex
W (pas repetat)	5,822	6,915	6,761
w_{ad} (faţa)	3,302	3,759	3,650
w_{sad} (110)	2,844	3,101	3,007
$w_{ad} - w_{sad}$	0,458	0,655	0,643

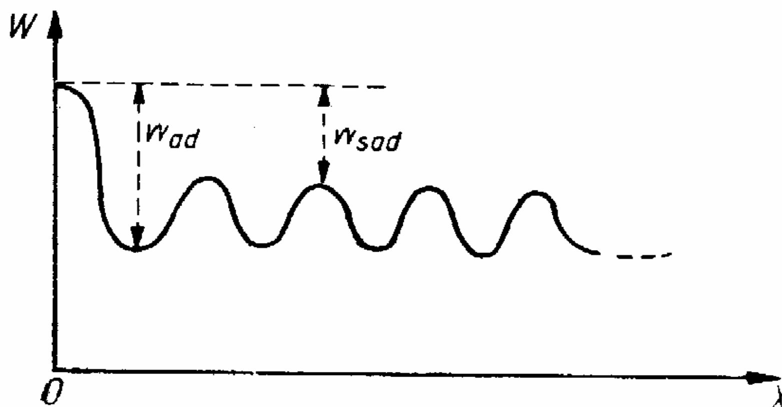


Fig. V.10. Bariera energetică întîlnită de molecula ce difuzează pe suprafaţa cristalului

În tabelul V.1 sînt redate valorile energiilor ce intră în expresiile de mai sus, calculate în unităţi arbitrare, pentru diferite tipuri de reţea, în lucrarea [6]. Se observă că $w_{sad} \cong 0{,}4-0{,}5\ W$. În cazul cristalului c.v.c. s-a găsit $W = \Lambda = 26\ kT$, iar pentru $w_{sad} = 11{,}7\ kT$. Λ este căldura latentă de evaporare per atom. Folosind valorile din tabelul V.1 transpuse în unităţi kT se găseşte pentru numărul de salturi, pe care atomul le efectuează pînă la reevaporare, $\sim 10^5$. În lucrarea [17] s-a determinat în cazul condensării mercurului, valoarea $\sim 10^4$ salturi. Nici una din aceste valori nu dă satisfacţie pentru rata reală de creştere a cristalului.

5.4.3. NUCLEAŢIE (GERMINARE) BIDIMENSIONALĂ

După completarea unei feţe prin pasul repetat se pune problema începerii unui nou strat de atomi. Pentru ca noul strat să crească este necesar să se formeze mai întîi un germene critic bidimensional. Prin analogie cu ce s-a spus la germenele tridimensional, în acest caz se poate apela la relaţia Thomson în forma :

$$kT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{\eta s}{r} \qquad \text{(V.18)}$$

unde η este energia de margine (analogul lui σ) a germenelui bidimensional, s, suprafaţa ocupată de o moleculă (atom), r, raza germenelui critic. Germenele bidimensional este considerat plan, de formă circulară.

Se observă că pentru reţeaua cubică, $\eta \cong \frac{\varphi}{2a}$, unde a este constanta reţelei, iar $s = a^2$. Energia de formare a germenelui critic se exprimă :

$$\Delta G_{crit} = \frac{\pi \eta^2 s}{kT \ln \frac{p_r}{p_\infty}} \qquad \text{(V.19)}$$

sau

$$\Delta G_{crit} = \frac{\pi \varphi^2}{4\, kT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}. \qquad \text{(V.19 } a\text{)}$$

Rata de germinare va fi proporţională cu $e^{-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}}$. Folosindu-se valori acceptabile ($\varphi = 6kT$, $\ln\frac{p_r}{p_\infty} = 0{,}01$) pentru mărimile conţinute de funcţia exponenţială se găseşte $e^{-2\,800}$, ceea ce conduce la o rată de creştere a cristalului în contradicţie netă cu cea reală [20]. Ideea creşterii cristalului prin apariţia germenelui bidimensional nu dădea satisfacţie.

5.4.4. CLASIFICAREA FEŢELOR CRISTALULUI

a) *Singulare* sînt feţe plane la scară atomică.

b) *Vicinale* sînt feţe care constau din platouri largi întrerupte de trepte de dimensiuni atomice. Aceste feţe fac unghiuri mici cu cele singulare.

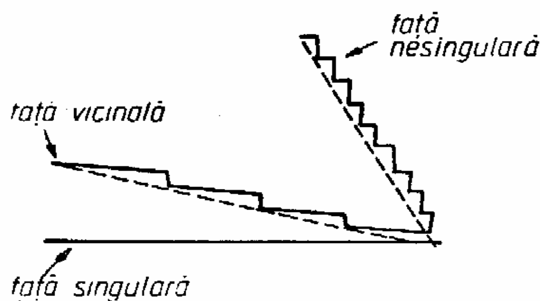


Fig. V.11. Tipurile de feţe ale cristalului

c) *Nesingulare* sînt feţe care constau din platouri înguste întrerupte de trepte. Aceste feţe fac unghiuri mari cu cele singulare (fig. V.11).

În lucrarea [18] se face remarca precum că feţele singulare şi vicinale cresc prin înaintarea treptelor. În cazul feţei singulare, germinarea bidimensională ar da posibilitatea apariţiei unei trepte care să înainteze pînă la marginea feţei. Procesul ar trebui să se repete pentru fiecare strat atomic în parte. La rîndul ei, fiecare treaptă s-ar construi prin pasul repetat.

Feţele nesingulare pot creşte pe toată întinderea lor dat fiind că atomii (moleculele) ce condensează pot găsi cu uşurinţă în orice punct al feţei poziţia pasului repetat.

5.4.5. TEORIA BARTON-CABRERA-FRANK A CREŞTERII CRISTALELOR

Păstrînd ceea ce este valoros în lucrările [6] şi [8], adică ideile migraţiei atomilor adsorbiţi pe faţa cristalului şi adăugarea lor prin pasul repetat la treapta stratului ce creşte, în lucrările [19], [20, [21] se propune ca rolul esenţial în creşterea cristalului să-l joace dislocaţia elicoidală ajunsă la suprafaţă. Dislocaţia permite dezvoltarea unei spirale asigurînd pe faţa în creştere trepte cu o densitate relativ mare, care înaintează simultan (fig. V.12). Atomii adsorbiţi găsesc uşor o treaptă şi o frîngere a acesteia care să permită aşezarea lor în pasul repetat. Mecanismul creşterii cu ajutorul dislocaţiilor elicoidale, numit şi *mecanismul Barton-Cabrera-Frank* (B.C.F.), confirmat experimental prin observarea treptelor în spirală la faţa cristalului în creştere [22], subsumează mecanismele propuse anterior, preluînd de la acestea ceea ce răspunde cerinţelor ratei reale de creştere a cristalului.

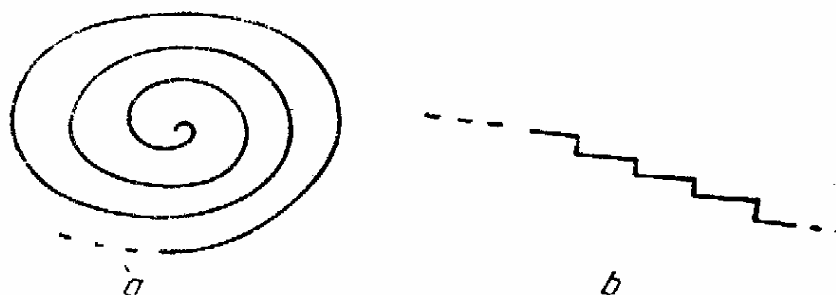


Fig. V.12. Treapta spirală ce are în origine dislocaţia elicoidală ajunsă la suprafaţa cristalului în creştere :
a) privită de sus; b) privită din profil.

Folosind clasificarea fețelor dată în paragraful anterior, putem spune că pentru fețele nesingulare este necesară o singură etapă pentru încorporarea moleculelor în cristal din faza gazoasă, iar pentru fețele singulare și vicinale sînt necesare două etape întrucît după adsorbție, moleculele trebuie să migreze pînă la treapta în creștere [18].

5.4.5.1. CREȘTEREA DIRECTĂ (O SINGURĂ ETAPĂ) A CRISTALULUI

Să considerăm că faza gazoasă (vaporii) se comportă ca un gaz ideal. Unitatea de suprafață solidă cufundată în mediu gazos va fi izbită în unitatea de timp de un număr de molecule (atomi) egal cu :

$$\frac{1}{6} n\bar{v} \tag{V.20}$$

unde n este numărul de molecule din unitatea de volum a mediului gazos, iar $\bar{v}$ este viteza medie a moleculelor, care este dată de relația :

$$\bar{v}=2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \tag{V.21}$$

Pe de altă parte, presiunea fazei gazoase este dată de relația :

$$p=nkT. \tag{V.22}$$

Dacă vom considera că toate moleculele ce izbesc fața solidă, asimilată cu fața cristalului, se condensează, atunci cu ajutorul relațiilor (V.20, V.21, V.22) obținem rata de condensare :

$$J_c \sim \frac{p}{\sqrt{\frac{9}{2}\pi mkT}} \tag{V.23}$$

sau

$$J_c \sim \chi p \tag{V.24}$$

care poartă numele de *relația Knudsen*.

În realitate, o parte din molecule se reflectă și în acest sens, se introduce coeficientul β, care reprezintă fracția din molecule ce se condensează. Rata de condensare devine :

$$J_c=\beta\chi p. \tag{V.25}$$

Cînd presiunea fazei gazoase este cea corespunzătoare vaporilor saturați, rata de condensare se scrie :

$$J_e=\beta\chi p_\infty \tag{V.26}$$

care este egală cu rata de evaporare. În expresia (V.26), p_∞ este presiunea vaporilor saturați.

Diferența dintre rata de condensare și cea de evaporare va da rata de creștere a cristalului :

$$J=\beta\chi p-\beta\chi p_\infty=\beta\chi(p-p_\infty)=\beta\chi(\Delta p). \tag{V.27}$$

Dacă $p=p_\infty$, cînd cristalul se află la echilibru cu vaporii saturați, este clar că nu are loc creșterea cristalului.

Dacă $p > p_\infty$, atunci se obţine cu adevărat creşterea cristalului, iar dacă $p < p_\infty$ se obţine evaporarea cristalului (fig. V.13).

Relaţia (V.27) sau, în altă formă, tot relaţia Knudsen este scrisă respectînd ipotezele :

— rata de evaporare nu depinde de rata de condensare ;

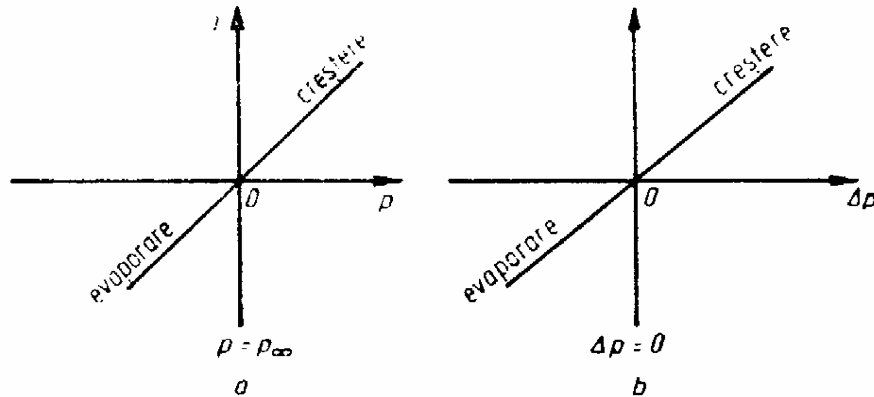


Fig. V.13. Rata de creştere a cristalului în funcţie de p şi Δp

— β nu depinde de p şi nici de rata de condensare ;
— convecţia nu intervine în transportul moleculelor către faţa cristalului ;
— vitezele moleculelor gazului se supun unei distribuţii maxwelliene.

5.4.5.2. CREŞTEREA CRISTALULUI ÎN DOUĂ ETAPE

În prima etapă se va accepta că fracţia β din moleculele ce izbesc faţa cristalului este doar adsorbită. În a doua etapă, moleculele încep să migreze (să difuzeze) pe faţa cristalului, iar în acest proces o parte se reevaporă şi cealaltă reuşeşte să se încorporeze în cristal prin pasul repetat. Pentru luarea în seamă în mod global a existenţei celor două etape se introduce *coeficientul total de condensare* ce se notează cu α. Rata de creştere a cristalului se va scrie :

$$J = \alpha\chi(p - p_\infty). \quad \text{(V.28)}$$

Acum nu se va mai face ipoteza că rata de evaporare este independentă de rata de condensare, iar α poate depinde de p tinzînd către 1 pentru Δp mari. Rata de creştere nu va mai depinde liniar de Δp, cel puţin în condiţii determinate.

5.4.5.3. RATA DE CREŞTERE A CRISTALULUI STABILITĂ ÎN TEORIA BARTON-CABRERA-FRANK (B.C.F.)

Pornind de la mecanismul creşterii pe baza dezvoltării treptelor în spirală ce are în origine o dislocaţie elicoidală, în teoria B.C.F. se stabileşte relaţia între distanţa dintre două trepte (înfăşurări ale spiralei) vecine şi suprasaturaţie şi pe seama acestei relaţii se calculează rata de creştere a cristalului.

În teoria B.C.F. se consideră că creşterea cristalului are loc în două etape : în prima etapă, moleculele sînt adsorbite la faţa cristalului, iar în a doua etapă,

prin procesul de difuzie, o parte din moleculele adsorbite se va încorpora în treapta cea mai apropiată și va participa la creșterea cristalului.

Din spirala de pe fața cristalului în creștere să considerăm două porțiuni aproximate ca drepte ale treptelor vecine (fig. V.14). Din aria cuprinsă între cele două trepte vecine, să luăm o fîșie de lățime dz și de lungime unitate.

Pe fîșia dz vor fi adsorbite moleculele din faza gazoasă cu rata :

$$\beta\chi p\, dz. \qquad (V.29)$$

De pe fîșia dz se vor reevapora molecule cu rata proporțională cu numărul de molecule de pe unitatea de suprafață, $\mathcal{N}$:

$$\nu_s \mathcal{N}\, dz. \qquad (V.30)$$

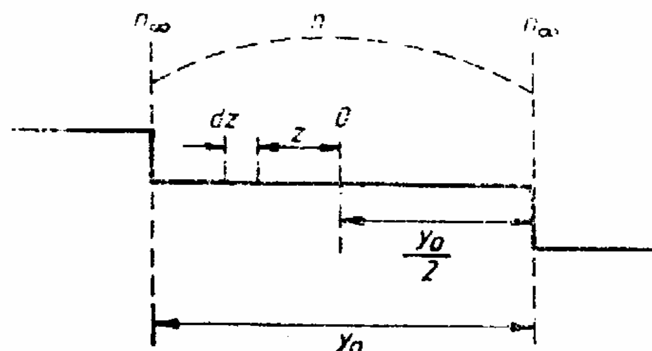


Fig. V.14. Distribuția concentrației moleculelor adsorbite la fața cristalului între două trepte vecine

Semnificația lui ν_s va fi precizată mai departe.

Pe fîșia dz vor pătrunde, prin difuzie, moleculele din regiunile vecine cu o rată dată de legea a II-a a lui Fick :

$$D \frac{d^2\mathcal{N}}{dz^2}\, dz \qquad (V.31)$$

unde D este coeficientul de difuzie la suprafață. În bilanț, în stare staționară, se va avea :

$$D \frac{d^2\mathcal{N}}{dz^2} + \beta\chi p = \nu_s \mathcal{N}. \qquad (V.32)$$

Dacă p este un parametru, se poate scrie :

$$\frac{d^2\mathcal{N}}{dz^2} = k_1 \mathcal{N} + k_2. \qquad (V.33)$$

Pentru a înțelege soluția acestei ecuații este necesar să precizăm că D poate fi exprimat :

$$D = \frac{x_s^2}{2t_s} \qquad (V.34)$$

unde x_s este drumul liber mediu al moleculelor adsorbite ce difuzează la suprafața cristalului, iar

$$t_s = \frac{1}{\nu_s}. \qquad (V.35)$$

La echilibrul termodinamic al fazelor solid-gaz (cristal-vapori), numărul moleculelor reevaporate de pe o suprafață dată a cristalului trebuie să fie egal cu numărul moleculelor adsorbite :

$$\nu_s \mathcal{N}_\infty = \beta\chi p_\infty, \qquad (V.36)$$

de unde se obţine :

$$\nu_s = \frac{\beta\chi p_\infty}{\mathfrak{N}_\infty}. \qquad (V.37)$$

Mărimea ν_s poate fi interpretată ca probabilitatea ca în unitatea de timp o moleculă adsorbită să se reevapore.

Mărimile notate cu indice ∞ sînt proprii stării de echilibru. Folosind expresia lui ν_s dată de relaţia (V.37) se obţine pentru coeficientul de difuzie :

$$D = \frac{x_s^2\beta\chi p_\infty}{2\mathfrak{N}_\infty}. \qquad (V.38)$$

Soluţia ecuaţiei diferenţiale (V.33) are forma :

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_\infty\left[\frac{p}{p_\infty} - \frac{p-p_\infty}{p_\infty}\,\frac{\mathrm{ch}\left(\frac{\sqrt{2}z}{x_s}\right)}{\mathrm{ch}\left(\frac{\sqrt{2}\,y_0}{2x_s}\right)}\right] \qquad (V.39)$$

şi satisface condiţiile la limită :

a) $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_\infty$ la $z = \frac{y_0}{2}$;

b) $\mathfrak{N}$ este simetric faţă de $z=0$, întrucît faţă de acelaşi punct este simetrică funcţia $\mathrm{ch}\, z = \frac{1}{2}(e^z + e^{-z})$.

Luăm fluxul particulelor spre treaptă dat de relaţia (legea I a lui Fick) :

$$J_s = -D\frac{d\mathfrak{N}}{dz}. \qquad (V.40)$$

În condiţiile difuziei la suprafaţă, J_s este mărimea egală cu numărul de molecule ce traversează unitatea de lungime în unitatea de timp. Folosind soluţia (V.39) şi derivînd $\mathfrak{N}$ în raport cu z în punctul $z = \frac{y_0}{2}$ se obţine :

$$\left(\frac{d\mathfrak{N}}{dz}\right)_{z=\frac{y_0}{2}} = -\mathfrak{N}_\infty\left(\frac{p-p_\infty}{p_\infty}\right)\frac{\sqrt{2}}{x_s}\,\mathrm{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}\,x_s}\right). \qquad (V.41)$$

Rezultă pentru J_s :

$$J_s = D\mathfrak{N}_\infty\left(\frac{p-p_\infty}{p_\infty}\right)\frac{\sqrt{2}}{x_s}\,\mathrm{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}\,x_s}\right). \qquad (V.42)$$

Dacă notăm cu $\mathfrak{N}_0$ densitatea superficială a moleculelor încorporate în stratul ce creşte şi cu u viteza de înaintare a treptei, se constată că putem scrie :

$$2J_s = u\mathfrak{N}_0, \qquad (V.43)$$

unde 2 semnifică faptul că înspre treaptă, moleculele difuzează din cele două paliere pe care treapta le separă.

Din (V.43) se obţine :

$$\frac{u\mathfrak{N}_0}{y_0} = \frac{2J_s}{y_0}, \qquad (V.44)$$

unde $\frac{u}{y_0}$ reprezintă frecvenţa de repetare a stratului ce se aşază în limitele intervalului spaţial y_0. Se constată că în membrul stîng al relaţiei (V.44) nu avem altceva decît *rata de creştere a cristalului*, căci $\frac{u}{y_0}$ mai reprezintă şi viteza de înaintare a feţei cristalului, exprimată în număr de straturi pe unitatea de timp. Deci :

$$J = \frac{u\mathfrak{N}_0}{y_0} \tag{V.45}$$

sau

$$J = \frac{2J_s}{y_0}, \tag{V.45 a}$$

J putînd fi interpretat şi ca mărimea egală cu numărul de molecule ce se adaugă pe unitatea de suprafaţă, în unitatea de timp, pe direcţia de creştere, adică pe o direcţie perpendiculară la faţa ce creşte.

Substituind în (V.45 *a*) expresia lui J_s dată de (V.42) se obţine pentru rata de creştere a feţei cristalului :

$$J = 2D\mathfrak{N}_\infty \frac{\sqrt{2}}{x_s} \frac{\operatorname{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}\,x_s}\right)}{y_0} \frac{p-p_\infty}{p_\infty} \tag{V.46}.$$

sau folosind expresia lui D (V.38) :

$$J = \frac{\operatorname{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}\,x_s}\right)}{\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}\,x_s}\right)} \beta\chi\Delta p. \tag{V.47}$$

Luînd raza critică a germenelui plan (V.18) drept raza la centrul spiralei ce se dezvoltă din dislocaţia ajunsă la suprafaţă, se ia ca valabilă pentru y_0 expresia :

$$y_0 = \frac{4\pi\eta s}{kT \ln \frac{p}{p_\infty}} \tag{V.48}$$

care este totodată şi distanţa dintre trepte.

Din (V.48) rezultă că la suprasaturări mari, treptele spiralei se dispun dens şi invers, la suprasaturări mici, treptele se dispun rar.

La suprasaturări mici, $\frac{p}{p_\infty} \rightarrow 1$, iar $\ln \frac{p}{p_\infty}$ poate fi scris $\ln \frac{p_\infty + \Delta p}{p_\infty}$ sau $\ln\left(1+\frac{\Delta p}{p_\infty}\right)$. Întrucît $\frac{\Delta p}{p_\infty} \ll 1$ prin dezvoltarea în serie a logaritmului se obţine ;

$$\ln\left(1+\frac{\Delta p}{p_\infty}\right) = \frac{\Delta p}{p_\infty} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p}{p_\infty}\right)^2 \cong \frac{\Delta p}{p_\infty}.$$

Substituind ultima expresie a logaritmului în (V.48) se obţine :

$$y_0 = \frac{4\pi\eta s p_\infty}{kT\Delta p} \tag{V.48 a}$$

Revenind la expresia lui J şi ţinînd seama de relaţia (V. 47) se constată două situaţii limită :

a) dacă $y_0 \ll x_s$ (dispunere densă a treptelor), atunci $\operatorname{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}\,x_s}\right) \rightarrow \frac{y_0}{\sqrt{2}\,x_s}$

iar

$$J=\beta\chi\Delta p\sim\Delta p. \qquad \text{(V.49)}$$

Relaţia (V.49) reprezintă legea lineară de creştere a cristalului şi este valabilă la suprasaturări mari.

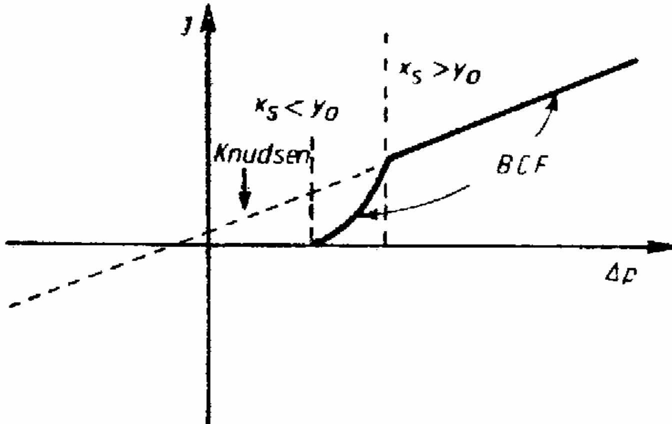


Fig. V.15. Rata de creştere a unei feţe a cristalului în funcţie de Δp

b) dacă $y_0 \gg x_s$ (dispunere rară a treptelor), atunci $\mathrm{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}\,x_s}\right)\to 1$, iar $y_0 \sim \sim \frac{1}{\Delta p}$ la suprasaturări mici, aşa că rezultă :

$$J=\frac{\sqrt{2}\,x_s kT\beta\chi}{4\pi\eta s p_\infty}(\Delta p)^2\sim(\Delta p)^2. \qquad \text{(V.50)}$$

Legea creşterii, la suprasaturări mici, este deci nelineară (pătratică). În figura V.15 sînt redate legile de creştere conform teoriei B.C.F., pentru suprasaturări mici şi mari şi sînt confruntate cu formula Knudsen. Se cunosc şi alte teorii care duc la curbe diferite de cele ale teoriei B.C.F. şi Knudsen.

BIBLIOGRAFIE

[1] E. Kaldis. În *Crystal Growth*. London, New York. Edit. Plenum, 1974.
[2] K. Chopra. *Thin Film Phenomena*. New York, Mc Graw Hill, 1969.
[3] R.A. Laudise. *The Growth of Single Crystals*. New Jersey, 1970.
[4] R.L. Parker. *Crystal Growth Mechanisms : Energetics, Kinetics and Transport*. Solid State Physics. V. 25, Academic Press, New York—London, 1970.
[5] W. Gibbs. *Collected Works. Thermodynamics*. Yale Univ. Press, 1968.
[6] M. Volmer. *Die Kinetik der Phaser Bildung*. Dresden, 1939.
[7] J.P. Hirth, G.M. Pound. *Condensation and Evaporation*. Edit. Pergamon, London, 1963.
[8] R. Becker, W. Döring. Ann. Phys. **24 (5)**, 1935, p. 719.
[9] G. Zinmeister. Kristall und Technik. **5,** 1970, p. 107.
[10] K. Chopra. J. Appl. Phys. **37,** 1966, p. 2249.
[11] C. Tamman. *Die Agregatzust*. Leipzig, 1922.
[12] D. Turnbull, J.C. Fischer. J. Chem. Phys. **17,** 1949, p. 71.
[13] G.Z. Wulff. Kristallografie, Kristallogeometrie. **34,** 1901, p. 449.
[14] W. Kossel. Akad. Wiss. Göttingen, Math-Physik. **K 1,** 1927, p. 135.
[15] I.N. Strauski. Z. Phys. Chem. **136,** 1928, p, 260 ; Z. Phys. Chem. **11 B,** 1931, p. 342 ; Ber. Chem. Ges. **A 72,** 1939, p. 141.
[16] R. Becker, W. Döning. Anallen der Physik. **24,** 1935, p. 719.
[17] G.W. Sears. J. Chem. Phys. **25,** 1956, p. 868.
[18] J.W. Cahn. Acta Met. **8,** 1960, p. 554.
[19] F.C. Frank. Discuss. Faraday Soc. **5,** 1949, p. 48.
[20] W.K. Burton, N. Cabrera. Discuss. Faraday Soc. **5,** 1949, p. 33.
[21] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank. Phil. Trans. Royal Soc. **A 243,** 1951, p. 299.
[22] V. Daning. În *Himiia tviordovo sostoianiia*. Izd. I. L., 1961.

CAPITOLUL VI

METODE DE CONTROL AL NUCLEAŢIEI ŞI DE CREŞTERE A CRISTALELOR

6.1. CONTROLUL NUCLEAŢIEI DIN FAZA GAZOASĂ

6.1.1. NUCLEAŢIA PE CENTRII ACTIVI AI INCINTEI

În lucrările [1÷3] se formulează următoarele reguli în cazul nucleaţiei din faza gazoasă în sisteme închise.

a) Întrucît într-o incintă închisă se găsesc pe pereţi centri activi, se poate folosi pentru nucleaţie o subrăcire subcritică, suficientă numai pentru unii centri activi.

b) Frontul subrăcirii trebuie să înainteze cu viteza frontului cristalizării. Incinta trebuie să fie deplasată în gradientul de temperatură cerut cu viteza frontului cristalizării.

c) Trebuie folosită ca incintă închisă o fiolă conic-cilindrică pentru a se asigura transportul de substanţă prin convecţie (fig. VI.1)

Referitor la regula *a)* menţionată mai sus este necesar să ne reamintim că în nucleaţia eterogenă, suprasaturarea critică poate fi mai mică decît în nucleaţia omogenă, în funcţie de natura suportului solid, a perfecţiunii suprafeţei şi a purităţii suportului.

Presupunînd că distribuţia imperfecţiunilor şi impurităţilor este aceeaşi în oricare punct al peretelui incintei, atunci nucleaţia poate deveni selectivă numai dacă se dă o formă conică suprafeţei interioare a incintei, în regiunea în care subrăcirea devine critică pentru centri activi.

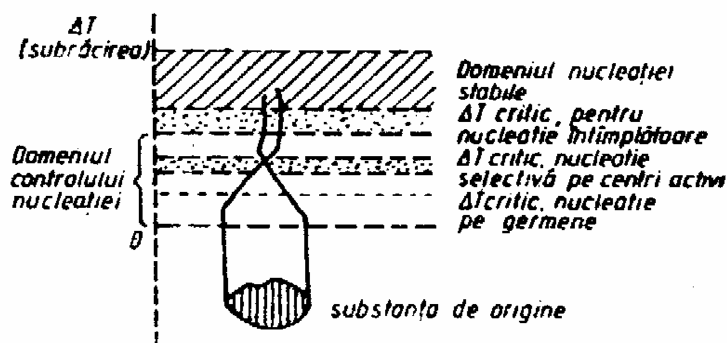


Fig. VI.1. Distribuţia subrăcirii în interior şi în afara incintei în care se formează germenele

După cum se observă în figura VI.1, condiţia pentru nucleaţia selectivă se realizează în vîrful părţii conice a incintei [4, 5, 6]. O mai bună localizare a gradientului de temperatură necesar nucleaţiei selective pe centri activi se obţine dacă se lipeşte de vîrful incintei o vergea subţire de cuarţ, presupunînd că şi incinta este realizată tot din cuarţ.

Desigur, înainte de a introduce substanţa de origine, pereţii interiori ai incintei trebuie supuşi unui tratament chimic şi termic care să conducă la micşorarea numărului de centri activi ai nucleaţiei. După încărcarea cu substanţă, este necesar un gradient de temperatură care să asigure un transport invers de substanţă, deoarece la încărcare, particule ale acesteia puteau să nimerească în vîrful suprafeţei conice, adică acolo unde trebuie să aibă loc nucleaţia selectivă.

Toate măsurile amintite mai sus trebuie să permită nucleaţia pe un singur centru activ, iar pe germenele astfel apărut să crească monocristalul.

În privința celei de-a doua reguli (regula *b*) trebuie spus că în practică, frontul suprasaturației înaintează în fața frontului de cristalizare cu viteză mai mare decît a acestuia din urmă.

Datorită acestui fapt, distanța dintre cele două fronturi crește în timp și apar condiții pentru formarea a noi germeni decît germenele de bază. Astfel, monocristalul format pe germenele de bază încetează să mai crească și peste el se suprapune un conglomerat policristalin. Important este însă ca acest conglomerat să apară cît mai tîrziu, să apară numai după ce monocristalul a atins dimensiunile dorite.

Pentru controlul nucleației au fost folosite și alte metode decît cea amintită mai înainte. Așa, de exemplu, a fost folosită o pată răcită pe suprafața interioară a incintei, în regiunea unde trebuia să se producă nucleația [7], așa cum se observă în figura VI.2.

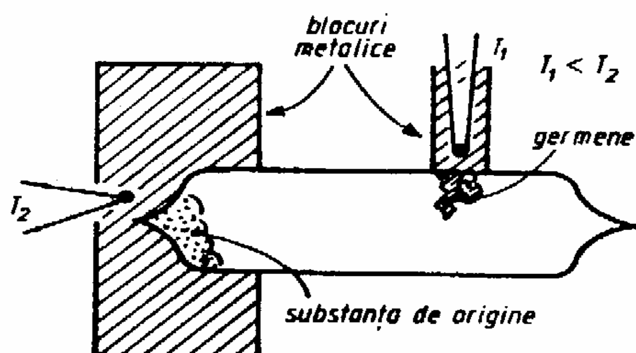


Fig. VI.2. Incintă cu porțiunea din perete răcită, pe care se formează germenele

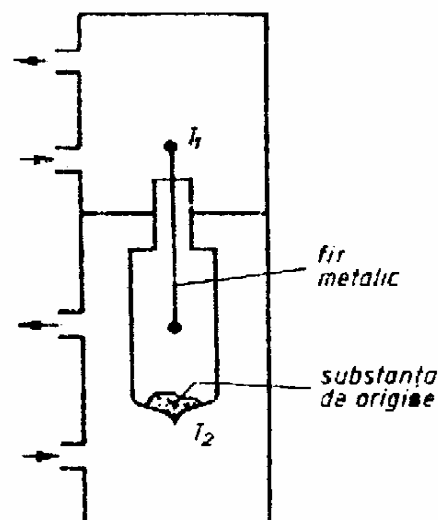


Fig. VI.3. Incintă avînd în interior un vîrf metalic răcit pe care se formează germenele

De asemenea, s-a folosit un vîrf metalic răcit introdus în incinta în care se găseau vaporii substanței din care urma să se formeze germenele și apoi să crească cristalul [8], așa cum se observă în figura VI.3.

6.1.2. NUCLEAȚIA PE GERMENE INTRODUS ÎN INCINTĂ

În vîrful suprafeței conice a incintei se poate introduce de la început un germene cristalin de aceeași natură chimică ca și substanța din care va crește cristalul. Nucleația și apoi cristalul se formează pe germenele introdus [9, 10].

Una din variantele acestei metode, folosită la creșterea cristalului de ZnSe, este redată în figura VI.4. Substanța de bază este transportată chimic pînă în regiunea în care se găsește germenele și unde subrăcirea este suficientă pentru a se produce nucleația. Agentul transportor este iodul. La nivelul substanței de origine, prin reacție chimică ia naștere ZnI_2, iar la nivelul germenelui se reface ZnSe care condensează participînd la nucleație și apoi la creșterea cristalului.

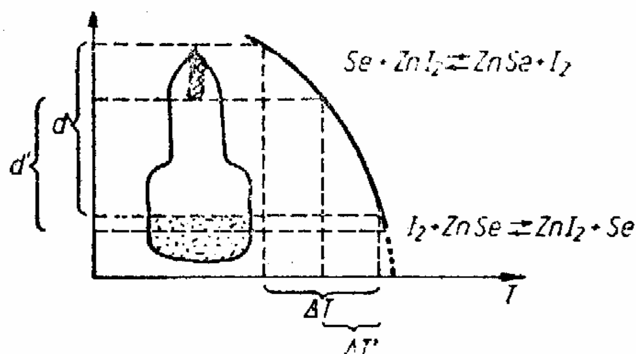


Fig. VI.4. Formarea germenelui prin transportul chimic al substanței de bază

Se observă că atunci cînd are loc nucleaţia, distanţa dintre germene şi substanţă este *d*, iar subrăcirea ΔT, dar în timpul creşterii cristalului, distanţa dintre acesta şi substanţă devine $d' < d$, iar subrăcirea $\Delta T' < \Delta T$. Ca să înceapă nucleaţia este necesară o subrăcire mai mare decît cea care este cerută de creşterea cristalului.

6.1.3. NUCLEAŢIA PE SUBSTANŢA DE ORIGINE

Se pot crea condiţii ca germinarea (nucleaţia) şi apoi creşterea cristalului să aibă loc pe substanţa de origine [11]. Pentru aceasta trebuie asigurat un gradient de temperatură în substanţa de origine astfel ca evaporarea să se facă din masa ei, iar condensarea să găsească condiţii mai bune pe suprafaţa substanţei decît pe centrii activi ai pereţilor incintei.

În cazul CdS (fig. VI.5), pentru nucleaţia pe centrii activi de pe pereţii incintei este necesară o subrăcire de 15 °C. Pentru ca această nucleaţie să nu se producă între regiunea unde substanţa se evaporă şi capătul opus al incintei,

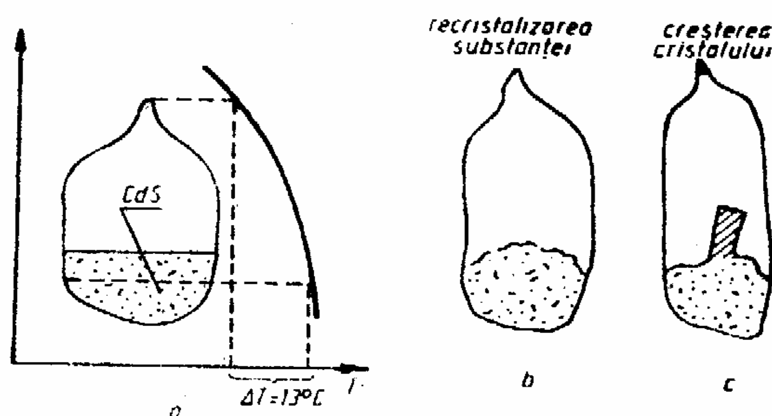


Fig. VI.5. Formarea germenelui pe substanţa de origine

se menţine o diferenţă de temperatură de 13 °C. În aceste condiţii, vaporii se condensează pe suprafaţa substanţei care se află la o temperatură mai coborîtă decît regiunile de sub ea. După nucleaţie (germinare) şi mai ales, după ce creşterea cristalului s-a pornit, subrăcirea pentru locurile de condensare creşte. Se creează astfel condiţii din ce în ce mai favorabile creşterii cristalului.

6.1.4. NUCLEAŢIA PE GERMENELE AŞEZAT LA NIVELUL SUBSTANŢEI DE ORIGINE

Procesele de nucleaţie şi de creştere a cristalului sînt favorizate dacă la condiţiile descrise în paragraful anterior se adaugă germenele răcit în mod controlat şi aşezat la nivelul suprafeţei substanţei de origine.

Conform figurii VI.6, în punctul *A* se află germenele. Între punctele *D* şi *B*, subrăcirea este subcritică în raport cu centrii activi de pe pereţii incintei, iar între punctele *A* şi *B*, subrăcirea este favorabilă nucleaţiei şi apoi creşterii cristalului.

6.1.5. NUCLEAȚIA PRIN INVERSAREA PERIODICĂ A SUBRĂCIRII

O metodă diferită de cele descrise pînă acum, referitoare la nucleație și la creșterea cristalului, a fost propusă în lucrarea [12] și constă în inversarea periodică a subrăcirii cu scopul de a favoriza o singură nucleație (apariția unui singur germene) și apoi dezvoltarea cristalului din germenele astfel apărut.

Urmărind figura VI.7 trebuie precizat că la început, între regiunea *1* și regiunea *2*, unde se găsește substanța, se creează o diferență de temperatură pentru a se asigura în regiunea *1* o suprasaturație supracritică. În regiunea *1*

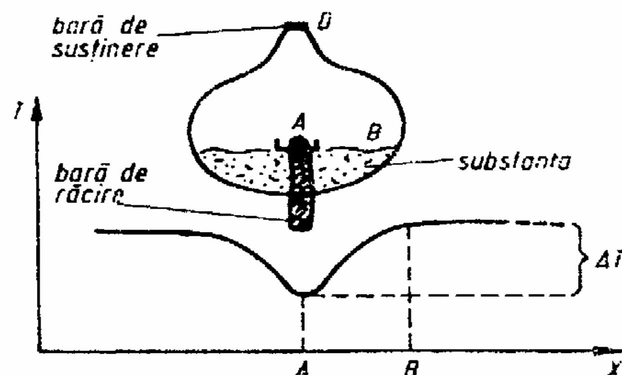


Fig. VI.6. Formarea germenelui la nivelul suprafeței substanței de origine pe o porțiune răcită

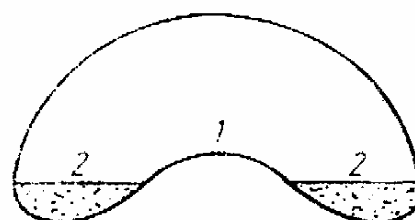


Fig. VI.7. Formarea germenelui prin inversarea periodică a subrăcirii

se formează mai mulți germeni ($T_1 < T_2$). Inversînd apoi temperaturile ($T_1 > T_2$) astfel ca germenii să se evapore din regiunea *1*, iar condensarea să se facă pe substanța de origine în regiunea *2*, se poate alege durata acestei etape astfel ca dintre germeni să nu rămînă decît unul singur.

Procedeul se bazează pe faptul că germenii apăruți anterior sînt diferiți în privința defectelor de structură și a dimensiunilor. Inversarea subrăcirii determină evaporarea mai întîi a germenilor mici și ai celor cu defecte, rămînînd să se evapore cei mai din urmă germeni mari și cu structură cristalină perfectă. Dintre aceștia din urmă poate fi păstrat unul singur.

Revenind la subrăcirea inițială este stimulată creșterea germenelui rămas, dar în același timp apar noi germeni. O nouă inversare a subrăcirii permite înlăturarea tuturor germenilor noi apăruți. Inversarea periodică a subrăcirii poate fi continuată pînă cînd germenele rămas din prima inversare a devenit un monocristal de dimensiuni dorite.

6.2. METODE DE CREȘTERE A CRISTALELOR DIN FAZA GAZOASĂ

6.2.1. CREȘTEREA CRISTALELOR DIN FAZA GAZOASĂ ÎN SISTEME ÎNCHISE ȘI DESCHISE

Metodele referitoare la controlul nucleației în sisteme închise, descrise mai sus, sînt folosite implicit și la creșterea cristalelor din faza gazoasă. Aceste metode sînt preferate la creșterea monocristalelor de dimensiuni relativ mari.

Pentru creșterea cristalelor de dimensiuni mici (în particular, creșterea epitaxială pe care o vom descrie mai tîrziu) sînt preferate metodele care folo-

sesc sistemele deschise, unde transportul substanţei utile se face în fluxul unui gaz rar sau în fluxul unui gaz cu care substanţa reacţionează chimic (fig. VI.8).

În sistemele deschise pot fi crescute relativ uşor cristale din substanţe ce disociază la temperatura de evaporare. Subrăcirea necesară germinării sau creşterii se reglează, de obicei, cu ajutorul distanţei dintre locul de condensare şi substanţa de origine [13, 14].

Desigur, oricînd poate fi realizată o răcire forţată a germenelui, a cristalului în creştere, prin răcirea suportului acestora.

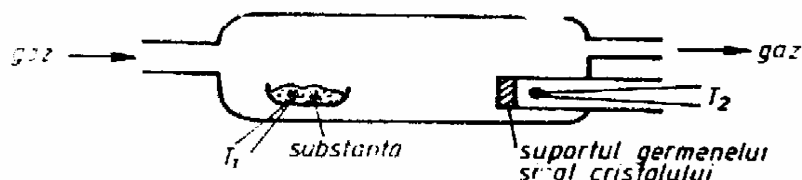


Fig. VI.8. Formarea germenelui şi creşterea cristalului prin transport în flux de gaze, în sisteme deschise

Creşterea în flux de gaz prezintă şi dezavantajul impurificării cristalului, care se intensifică în timp. Acesta este unul din motivele pentru care este indicată creşterea doar a cristalelor mici în flux de gaz.

6.2.2. TRANSPORTUL DE MASĂ ÎN PROCESUL CREŞTERII CRISTALELOR DIN FAZA GAZOASĂ

Procesul de creştere a cristalului poate fi reglat prin mecanismul de transport al substanţei.

Cînd rata de creştere poate depăşi rata de transport, controlul procesului de creştere se realizează prin mecanismul de transport.

Transportul substanţei poate avea loc prin procesul de difuzie ce se supune legii I a lui Fick :

$$dM = -D\frac{d\rho}{dx}\,dS\,dt \qquad \text{(VI.1)}$$

unde dM este masa transportată prin suprafaţa dS în timpul dt, $\frac{d\rho}{dx}$ este gradientul densităţii de masă pe direcţia x, după care se presupune că are loc transportul, iar D este coeficientul de difuzie propriu moleculelor substanţei utile. Cînd faza gazoasă se poate asemăna cu gazul ideal atunci :

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} \qquad \text{(VI.2)}$$

unde v este viteza medie a moleculelor, iar $\bar{\lambda}$ drumul lor mediu.

Folosind (VI.2), relaţia (VI.1) devine :

$$dM = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}m\frac{dn}{dx}\,dS\,dt \qquad \text{(VI.3)}$$

unde s-a făcut şi substituţia $\rho = nm$, n fiind concentraţia moleculelor, iar m masa unei molecule.

Din teoria cinetico-moleculară a gazului ideal se cunoaște că :

$$p=nkT,$$

de unde se obține :

$$\frac{dp}{dx}=kT\frac{dn}{dx}. \qquad (VI.4)$$

De asemenea, se cunoaște că :

$$\bar{v}\sim\sqrt{T},$$

iar

$$\lambda\sim\frac{1}{p}.$$

Dacă difuzia este considerată ca producîndu-se în lungul unui tub cilindric cu raza r, atunci suprafața prin care are loc transportul de masă este $\sim r^2$.

Folosindu-ne de relațiile și condițiile redate mai sus, găsim pentru rata de transport, care este egală cu masa ce trece în unitatea de timp printr-o secțiune transversală a tubului cilindric, expresia :

$$R_{T\,dif}\sim\frac{1}{p}\frac{dp}{dx}r^2. \qquad (VI.5)$$

Cînd în transportul substanței intervine procesul de convecție, rata transportului de masă se află apelînd la legea Poiseuille.

Considerînd că transportul are loc în lungul aceluiași tub cilindric cu raza r, rata capătă expresia :

$$R_{T\,conv.}\sim\frac{1}{\eta}\frac{dp}{dx}r^4 \qquad (VI.6)$$

unde η este coeficientul de viscozitate al mediului gazos.

Rezultă clar din relațiile (VI.6) și (VI.5) că rata transportului prin convecție crește mult mai repede cu raza tubului decît cea a transportului prin difuzie.

Desigur, nu întotdeauna este dorită o mărire a ratei de transport. Acest aspect trebuie gîndit în corelație cu rata de creștere a cristalului. Rata de transport depășind rata de creștere poate să determine formarea unui conglomerat policristalin.

În general, relațiile (VI.5) și (VI.6) redau într-o formă simplificată problema transportului de masă. În realitate, pe lîngă procesele fizice luate în seamă de aceste relații, trebuie să se aibă în vedere și procesele chimice ce intervin la interacția gazului transportor cu substanța de origine sau cele ce intervin la suprafața cristalului în creștere pînă în momentul formării moleculei utile.

De înțelegerea completă a proceselor de transport, corelate cu procesele de creștere propriu-zisă, nu dispunem încă [1].

6.3. METODE DE CREȘTERE ORIENTATĂ A CRISTALELOR DIN TOPITURĂ

6.3.1. OBIECTIVELE METODELOR DE CREȘTERE DIN TOPITURĂ

Metodele de creștere din topitură urmăresc două obiective : obținerea unor monocristale cu structura cristalină cît mai perfectă posibil și un grad cît mai înalt de puritate pentru ca ulterioara impurificare să se facă riguros controlat.

Atingerea primului obiectiv implică înțelegerea proceselor de germinare și creștere a cristalului, care se apropie mult, calitativ, de înțelegerea prezentată în cazul creșterii cristalelor din faza gazoasă.

Realizarea celui de-al doilea obiectiv cere să se țină seamă de solubilitatea diferită a impurităților în cele două faze, lichidă și solidă.

Problema se pune diferit pentru diagramele de fază eutectică și peritectică. În cazul diagramei eutectice (fig. VI.9 *a*), în apropiere de maximul concentrației substanței de bază, unde impuritatea se găsește în concentrație mică, se observă că valoarea coeficientului de răspîndire a impurității este $k_0<1$. În cazul diagramei de tip peritectic, coeficientul de răspîndire este $k_0>1$ (fig. VI.9 *b*).

Dacă procesului de creștere îi este proprie diagrama eutectică, înlăturarea fazei solide în timpul tranziției de fază conduce la purificarea fazei solide. Dacă procesul de creștere se supune unei diagrame peritectice, înlăturarea porțiunii solide conduce la impurificarea acesteia.

6.3.2. METODA TRAGERII DIN TOPITURĂ (CZOCHRALSKI)

Schema de principiu a instalației folosite pentru creșterea cristalelor prin metoda Czochralski este redată în figura VI.10.

La început, este adus în contact cu topitura un germene și apoi are loc tragerea și rotirea monocristalului care crește pe acest germene din topitură. În tot timpul creșterii, monocristalul este menținut în contact cu faza lichidă.

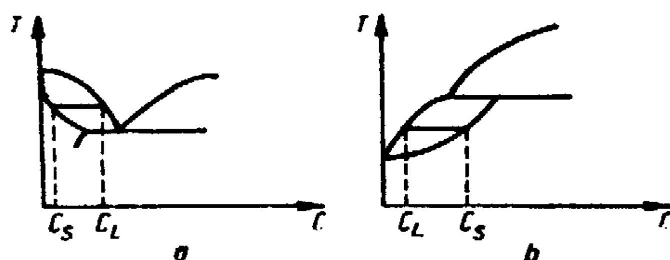


Fig. VI.9. Diagrame de fază de tip eutectic (*a*) și de tip peritectic (*b*)

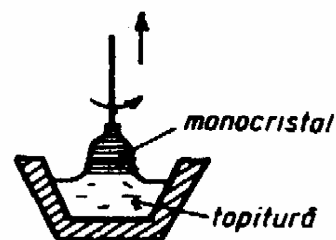


Fig. VI.10. Creșterea cristalului din topitură (Czochralski)

Creșterea monocristalului cu structură cristalină cît mai perfectă se face respectînd cîteva condiții.

a) Presupunînd că se are $k_0<1$, atunci lîngă frontul de cristalizare se va mări concentrația impurităților în faza lichidă în timpul creșterii (fig. VI.11).

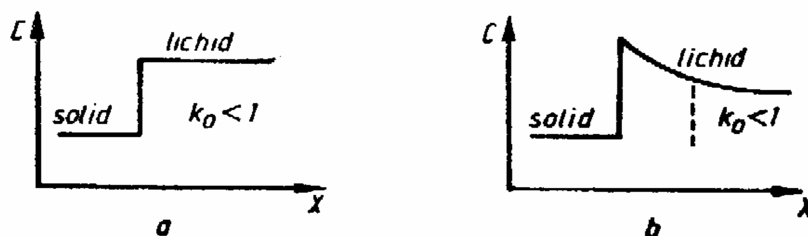


Fig. VI.11. Dependența lui *C* de distanța pînă la frontul cristalizării, în imediata apropiere de acest front :

a) la echilibrul celor două faze; *b)* în timpul tragerii monocristalului

Întrucît difuzia şi convecţia naturală nu sînt suficiente pentru răspîndirea uniformă a impurităţilor în faza lichidă, este necesară folosirea unei tehnici adecvate pentru omogenizarea acestei faze.

b) Pentru atenuarea difuziei impurităţilor în faza solidă dinspre frontul de cristalizare, este necesară răcirea forţată a monocristalului.

c) Pentru asigurarea unui regim termic optim de creştere a monocristalului, tragerea lui trebuie să se facă asigurînd o anume înălţime coloanei de lichid.

6.3.2.1. DISTRIBUŢIA IMPURITĂŢILOR ÎN MONOCRISTAL

Înainte de a începe tragerea monocristalului, impurităţile au în topitură masa egală cu $C_0 m_0$. După ce a început tragerea, masa impurităţilor în faza lichidă, la un moment dat, este egală cu Cm, iar în faza solidă, cu $C_S m_S$.

La momentul considerat se poate scrie :

$$\mathrm{d}\,(Cm) = -\mathrm{d}\,(C_S m_S), \qquad \text{(VI.7)}$$

adică masa impurităţilor dispărute din faza lichidă se regăseşte în faza solidă. De la relaţia (VI.7) se ajunge imediat la relaţia :

$$m\,\mathrm{d}C + C\,\mathrm{d}m = -m_S\,\mathrm{d}C_S - C_S\mathrm{d}m_S. \qquad \text{(VI.8)}$$

Neglijînd primul termen din membrul drept al relaţiei (VI.8) se obţine :

$$m\,\mathrm{d}C = (C_S - C)\,\mathrm{d}m \qquad \text{(VI.9)}$$

unde s-a luat $\mathrm{d}m_S = -\mathrm{d}m$, considerînd că este firesc să regăsim în masa de solid pe cea de lichid dispărută.

Relaţia (VI.9) poate fi adusă uşor la forma :

$$C\left(\frac{C_s}{C} - 1\right)\mathrm{d}m = m\,\mathrm{d}C. \qquad \text{(VI.10)}$$

Dacă se face aproximaţia $\frac{C_s}{C} = k_0$, atunci (VI.10) devine :

$$C\,(k_0 - 1)\,\mathrm{d}m = m\,\mathrm{d}C, \qquad \text{(VI.11)}$$

de unde, prin separarea variabilelor, se obţine :

$$(k_0 - 1)\frac{\mathrm{d}m}{m} = \frac{\mathrm{d}C}{C}. \qquad \text{(VI.12)}$$

Sau integrînd între valorile iniţiale, cînd se avea doar topitură şi valorile de la momentul considerat, vom scrie :

$$(k_0 - 1)\int_{m_0}^{m}\frac{\mathrm{d}m}{m} = \int_{C_0}^{C}\frac{\mathrm{d}C}{C}. \qquad \text{(VI.13)}$$

Integrînd se obţine :

$$(k_0 - 1)\ln\frac{m}{m_0} = \ln\frac{C}{C_0}, \qquad \text{(VI.14)}$$

de unde rezultă :

$$C = C_0\left(\frac{m}{m_0}\right)^{k_0 - 1}. \qquad \text{(VI.15)}$$

După ce se multiplică ambii membri cu k_0 şi se fac substituţiile $m=m_0-m_S$ şi $k_0C=C_S$, relaţia (VI.15) devine :

$$C_S=k_0\,C_0\left(1-\frac{m_S}{m_0}\right)^{k_0-1}. \qquad \text{(VI.16)}$$

Relaţia (VI.16) capătă o formă specială cînd monocristalul crescut prin metodele Stockbarger sau Bridgman păstrează aceeaşi secţiune transversală ca faza lichidă. Făcînd aproximaţia că densităţile celor două faze sînt egale, $\rho_S=\rho_L$, atunci putem face corespondenţele $m_0\sim L$, lungimea sistemului şi $m_S\sim x$, lungimea fazei solide (fig. VI.12) şi (VI.16) se mai poate scrie :

$$C_S=k_0\,C_0\left(1-\frac{x}{L}\right)^{k_0-1}. \qquad \text{(VI.17)}$$

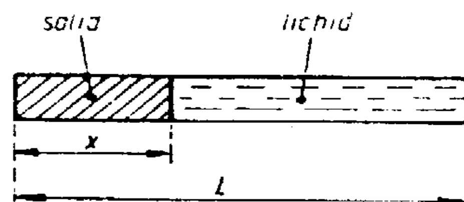


Fig. VI.12. Geometria cristalului în metoda Bridgman

Distribuţia concentraţiei impurităţilor de-a lungul barei monocristalului (a fazei solide), în cele două cazuri, cînd $k_0>1$ şi $k_0<1$, este redată în figura VI.13.

Cînd $k_0<1$, extragerea părţii solide înainte de a se epuiza partea lichidă conduce la îmbogăţirea în impuritate a părţii lichide şi invers, la sărăcirea în impuritate a părţii solide extrase, faţă de topitura iniţială (cînd masa întregului sistem era în faza lichidă).

Retopind partea solidă extrasă şi repetînd operaţia de extragere doar a părţii solide nou formate înainte ca partea lichidă să se epuizeze duce la o sărăcire în impuritate, şi mai accentuată a noii părţi solide. Şi operaţiile pot fi continuate pînă se obţine purificarea dorită.

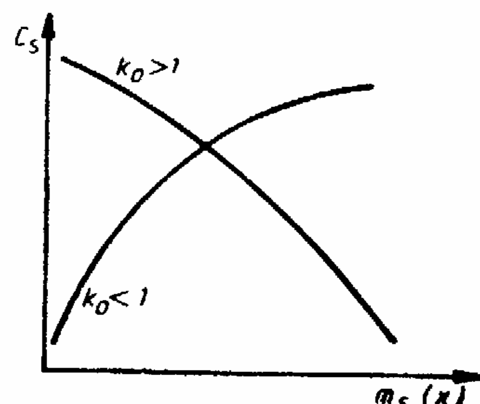


Fig. VI.13. Distribuţia concentraţiei impurităţilor în cristalul crescut din topitură

Trebuie însă arătat că această cale de purificare a unei substanţe nu este cea mai recomandată pentru că cere executarea multor operaţii. Vom vedea mai tîrziu că pentru purificare se foloseşte o altă cale, numită *metoda zonară.*

Cînd $k_0>1$, totul trebuie gîndit invers, adică partea solidă se îmbogăţeşte în impuritate în timp ce partea lichidă sărăceşte în impuritate.

Revenind la relaţiile (VI.16) şi (VI.17) trebuie să subliniem faptul că în practică, pe timpul tragerii monocristalului, nu se poate păstra pentru coeficientul de răspîndire valoarea k_0, ci valoarea lui depinde de viteza de deplasare a frontului de cristalizare, precum şi de alţi factori.

În lucrarea [15] este dată pentru k expresia :

$$k=k_0\,\frac{1}{k_0+(1-k_0)\,e^{-\frac{\delta v}{D_L}\frac{\rho_s}{\rho_L}}} \qquad \text{(VI.18)}$$

unde δ este grosimea stratului din vecinătatea frontului de cristalizare îmbogăţit (sau sărăcit) în impuritate, v — viteza de deplasare a frontului de cristalizare, D_L — coeficientul de difuzie a impurităţilor în faza lichidă, iar ρ_S şi ρ_L sînt densităţile de masă a fazelor solidă, respectiv lichidă.

Cristalele obținute prin tragere din topitură au o structură cristalină bună. Metoda poate fi folosită, așa cum arătam mai sus, la purificarea cristalului. De asemenea, aceeași metodă poate fi folosită și pentru impurificarea cristalelor, iar în funcție de viteza de tragere se pot obține cristale cu regiuni caracterizate de conductivități de tip diferit : așa se poate realiza și o joncțiune $p-n$.

6.3.2.2. REGIMUL TERMIC AL CREȘTERII CRISTALELOR TRASE DIN TOPITURĂ

Proprietățile cristalului depind de modul în care se transferă în exterior căldura ce se degajă la frontul de cristalizare datorită, pe de o parte, solidificării, pe de altă parte, transportului dinspre topitură.

Monocristalul cedează exteriorului căldură prin conducție, cu ajutorul barei de susținere și a stratului limită ce se formează în contact cu mediul gazos ce-l înconjoară, precum și prin radiație termică. Transmiterea căldurii cu ajutorul barei de susținere poate fi în general neglijată, pentru că la scurt timp de la începerea tragerii, secțiunea transversală a barei rămîne cu mult mai mică decît a cristalului (figura VI.14). Vom considera cristalul de formă cilindrică de lungime l, de rază r, și de secțiune transversală egală cu secțiunea lichidului din fața frontului de cristalizare, și ambele egale cu secțiunea (aria) frontului de cristalizare, $S_S=S_L=S$.

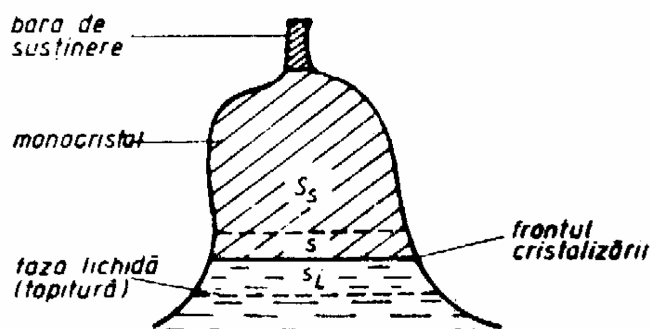


Fig. VI.14. Suprafețele prin care este transportată căldura, din apropierea frontului de cristalizare

Ținînd seama de procesele ce au loc la frontul de cristalizare, amintite mai sus, se poate scrie ecuația :

$$L\frac{dm}{dt}+\lambda_L\left(\frac{dT}{dx}\right)_L S=\lambda_S\left(\frac{dT}{dx}\right)_S S. \quad \text{(VI.19)}$$

Primul termen din membrul stîng reprezintă căldura degajată la solidificare, $\frac{dm}{dt}$ reprezentînd cantitatea de substanță solidificată în unitatea de timp, iar L, căldura latentă de solidificare. Al doilea termen din membrul stîng reprezintă căldura ce se propagă în lichid spre frontul de cristalizare, iar membrul drept reprezintă căldura ce se propagă în solid dinspre frontul de cristalizare în unitatea de timp. Mărimile λ_L și λ_S sînt conductivitățile termice, iar $\left(\frac{dT}{dx}\right)_L$ și $\left(\frac{dT}{dx}\right)_S$ gradientele de temperatură în cele două faze.

Observăm că putem scrie :

$$\frac{dm}{dt}=R\cdot S\cdot\rho, \quad \text{(VI.20)}$$

unde R este viteza de înaintare a frontului de cristalizare, care va fi luată egală cu viteza de tragere a monocristalului și pe care o vom nota cu v, S este aria frontului de cristalizare pe care o exprimă $S=\pi r^2$, unde r este raza monocristalului, ρ este densitatea de masă a monocristalului.

Primul termen din membrul stîng al relaţiei (VI.19) se mai poate scrie :

$$LR\rho\pi r^2$$

sau

$$Lv\rho\pi r^2, \qquad \text{(VI.21)}$$

Termenul al doilea din membrul stîng poate fi pus sub forma :

$$\lambda_L \left(\frac{dT}{dx}\right)_L \pi r^2. \qquad \text{(VI.22)}$$

Căldura transmisă în solid, exprimată de membrul drept al relaţiei (VI.19) este cedată exteriorului.

Neglijînd cantitatea de căldură cedată cu ajutorul barei de susţinere, vom scrie pentru căldura transmisă prin stratul limită :

$$\alpha S'\Delta T, \qquad \text{(VI.23)}$$

unde α este coeficientul de schimb de căldură între solid şi gaz, S' — suprafaţa laterală a monocristalului, care se exprimă $S'=2\pi rl$, iar ΔT este variaţia de temperatură în stratul limită.

De asemenea, vom scrie pentru căldura cedată pe calea radiaţiei termice (legea Stefan-Boltzmann) :

$$\varepsilon\sigma T^4 S' \qquad \text{(VI.24)}$$

unde ε este factorul de înnegrire a monocristalului, σ — constanta Stefan-Boltzmann, T — temperatura monocristalului.

Întrucît în expresia (VI.24) intră temperatura absolută la puterea a patra, ceea ce monocristalul primeşte de la pereţii instalaţiei prin intermediul radiaţiei termice poate fi neglijat. Membrul drept al relaţiei (VI.19) poate fi deci exprimat :

$$\lambda_S \left(\frac{dT}{dx}\right)_S S=\alpha S'\Delta T+\varepsilon\sigma T^4 S'. \qquad \text{(VI.25)}$$

Ţinînd seamă de expresiile (VI.21) ÷ (VI.25), relaţia (VI.19) devine :

$$Lv\rho\pi r^2+\lambda_L \left(\frac{dT}{dx}\right)_L \pi r^2=\alpha 2\pi rl\Delta T+\varepsilon\sigma T^4 2\pi rl. \qquad \text{(VI.26)}$$

În regim staţionar, ceea ce interesează în primul rînd este viteza de tragere. Considerînd că pe un interval de timp suficient de lung, cîmpul de temperatură păstrează în instalaţie aceeaşi distribuţie, relaţia (VI.26) poate fi scrisă sub forma :

$$Lv\rho\pi r^2+\lambda_L \left(\frac{dT}{dx}\right)_L \pi r^2=k_0 r$$

sau

$$v=\frac{k}{r}+k'. \qquad \text{(VI.27)}$$

Valorile mărimilor k şi k' vor depinde de procesele termice amintite mai înainte.

Relaţia (VI.27) stabileşte că viteza de tragere depinde invers proporţional de raza monocristalului.

Metoda Czochralski permite creşterea monocristalelor cilindrice de diametre diferite, cu structură cristalină bună. Cu ajutorul acestei metode sînt crescute cristale de Si, Ge, InSb ş.a.

6.3.3. METODELE STOCKBARGER ŞI BRIDGMAN

Creşterea orientată din topitură se realizează şi prin metodele Stockbarger şi Bridgman.

În *metoda Stockbarger*, substanţa se găseşte într-o incintă de formă cilindrică şi este deplasată pe verticală în jos, din regiunea unde sînt condiţii pentru faza lichidă în regiunea unde sînt condiţii pentru faza solidă, prin traversarea unui gradient şi a unei variaţii mari de temperatură (fig. VI.15).

În *metoda Bridgman* se realizează o distribuţie a temperaturii astfel ca numai o porţiune din substanţă să fie în fază lichidă (fig. VI.16). Dacă, iniţial,

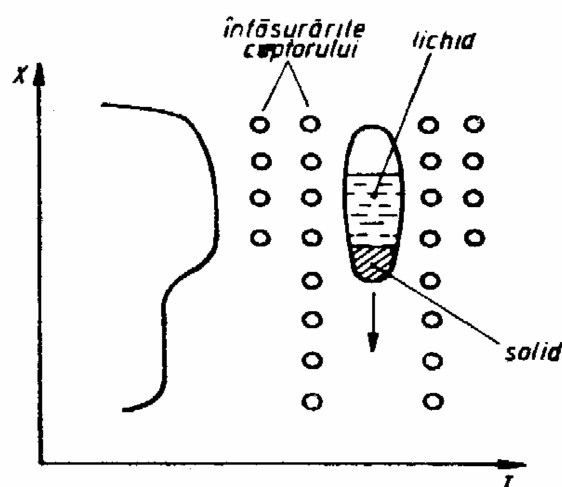


Fig. VI.15. Distribuţia temperaturii în cuptor în cazul metodei Stockbarger

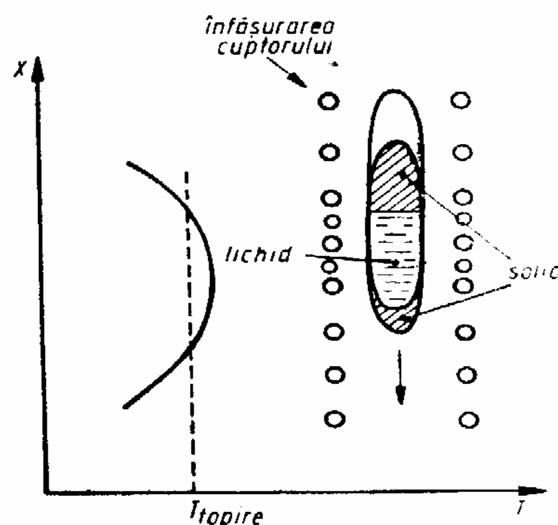


Fig. VI.16. Distribuţia temperaturii în cuptor în cazul metodei Bridgman

porţiunea lichidă este la un capăt al substanţei, atunci prin deplasarea în jos a incintei, porţiunea lichidă se va plimba prin substanţă pînă la celălalt capăt, iar în urma ei substanţa va recristaliza.

6.3.4. TOPIREA ZONARĂ

O metodă deosebită de purificare şi creştere este descrisă în lucrarea [15] şi constă în deplasarea de-a lungul substanţei (monocristalului) a unei zone cu temperatura mai ridicată decît temperatura de topire (fig. VI.17).

Vom stabili relaţia dintre distribuţia impurităţilor în partea recristalizată, în spatele zonei şi lungimea acesteia din urmă. Pentru aceasta, facem ipotezele :

a) $k_0 < 1$;

b) difuzia impurităţilor în faza solidă este neglijabilă ;

c) în zona topită se realizează omogenizarea impurificării ;

d) $\rho_S \cong \rho_L$.

Dacă zona topită *b* se deplasează de-a lungul monocristalului (sau policristalului) de origine, într-un sens oarecare, cu dx, are loc topirea substanţei pe acelaşi interval, iar în spatele zonei are loc recristalizarea pe un interval

egal tot cu dx. În condițiile geometrice redate în figura VI.17 și ținînd seama de ipoteza *d)*, se poate considera masa topită ca și masa necristalizată, fiecare în parte, proporțională cu dx.

Astfel, putem scrie :

$$b\, dC = C_0\, dx - C_S\, dx \tag{VI.28}$$

unde avem expresia variației masei impurităților în zona lichidă b cînd aceasta se deplasează cu dx.

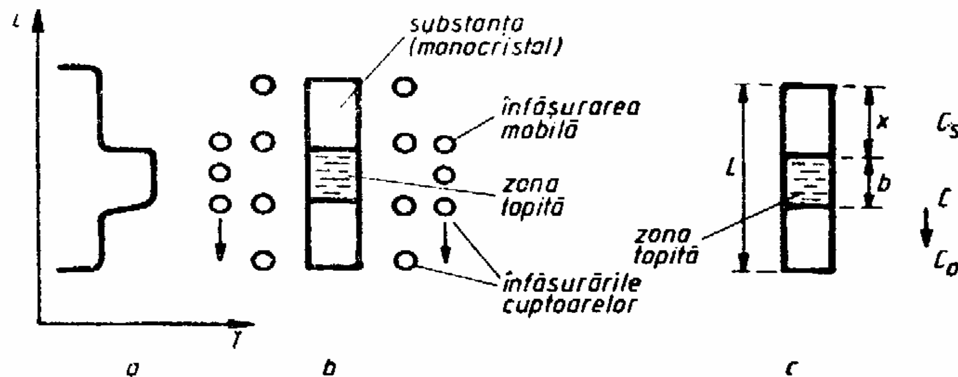


Fig. VI.17. Schema topirii zonare

În relația (VI.28), C_0 este concentrația impurităților în substanța de origine, iar C_S concentrația aceluiași tip de impurități în partea recristalizată.

Făcînd substituția $C_S = k_0 C$, relația (VI.28) devine :

$$b\, dC = dx\, (C_0 - k_0 C). \tag{VI.29}$$

Facem schimbarea de variabilă $C_0 - k_0 C = y$ și se obține $-k_0\, dC = dy$. Atunci putem scrie :

$$\frac{dy}{y} = -\frac{k_0}{b}\, dx. \tag{VI.30}$$

Efectuînd integrarea între valorile inițiale și cele de la stadiul considerat :

$$\int_{y_0}^{y} \frac{dy}{y} = -\int_{0}^{x} \frac{k_0}{b}\, dx,$$

se obține :

$$\ln \frac{y}{y_0} = -\frac{k_0}{b} x,$$

de unde, revenind la vechile variabile, rezultă :

$$\ln \frac{y}{y_0} = \ln \frac{C_0 - k_0 C}{C_0 - k_0 C_0} = -\frac{k_0}{b} x. \tag{VI.31}$$

De la relația (VI.31), ținînd seamă de egalitatea $C_S = k_0 C$, se trece imediat la relația :

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k_0)\, e^{-\frac{k_0}{b} x}\right] \tag{VI.32}$$

care stabilește dependența între C_S și x. În relația (VI.32), b intră ca un parametru.

Cînd $k_0 \ll 1$, iar $b \leq L$, atunci C_S tinde repede spre C_0, întrucît $\frac{x}{b}$ devine repede $\gg 1$. Mărind pe b, C_S începe să difere mai mult de C_0. Desigur, b nu trebuie să ajungă să fie comparabil cu L, căci atunci metoda zonară se transformă într-una din metodele descrise anterior. Zona topită se poate păstra de lungime $b \ll L$, iar metoda rămîne eficientă în privința purificării întrucît operația de retopire prin translarea zonei de-a lungul monocristalului se poate efectua ușor. Repetînd de multe ori deplasarea în același sens a zonei topite, se obține purificarea din ce în ce mai accentuată a monocristalului la unul din capete și impurificarea la celălalt capăt.

Topirea zonară poate fi folosită deci nu numai pentru purificare, ci și pentru impurificare controlată.

Metoda este folosită la obținerea monocristalelor de Si, Ge, InSb, precum și a altor combinații semiconductoare.

6.4. CREȘTEREA CRISTALELOR DIN SOLUȚII

În cazul unor substanțe (în particular, cele cu legătură ionică între atomi, cum sînt halogenurile alcaline) pot fi crescute cristale din soluție, realizată din substanța de bază și un solvent convenabil ales (de exemplu, apa).

În procesul de creștere a cristalului, rolul principal îl joacă gradientul de concentrație a moleculelor substanței de bază.

Procesul de difuzie a moleculelor ca și regimul hidrodinamic al soluției au de asemenea un rol însemnat.

La interfața cristal-soluție se găsește așa-numitul *strat de difuzie*.

Presupunînd că soluția este agitată continuu și omogenizată, atunci pentru procesul de creștere a cristalului trebuie să se ia în seamă două etape:

a) transportul de masă prin stratul de difuzie, care se supune relației:

$$J_1 = \beta (C - C_0) = \frac{D}{\delta} S (C - C_0) \qquad \text{(VI.33)}$$

unde J_1 este mărimea egală cu masa transportată în unitatea de timp printr-o suprafață S, egală cu a cristalului,
D — coeficientul de difuzie a moleculelor solvatului,
δ — grosimea stratului de difuzie,
C — concentrația în masa lichidului a moleculelor solvatului,
C_0 — concentrația pe fața cristalului a acelorași molecule.

b) transportul, pe fața cristalului, al moleculelor pînă la locurile unde se încorporează în cristal, și care se supune relației:

$$J_2 = K_1 S C_0 = K C_0 \qquad \text{(VI.34)}$$

unde J_2 are semnificație analoagă lui J_1, iar K_1 este viteza de reacție chimică, la suprafața cristalului, a moleculelor solvatului, considerînd procesul de încorporare în cristal drept o reacție chimică.

Cele două etape nu se desfășoară cu egală intensitate. Etapa care se desfășoară mai lent este aceea care controlează procesul de creștere a cristalului.

Concepția privind procesul în sine de creștere a cristalului din faza gazoasă își păstrează în linii generale valabilitatea și în cazul creșterii din soluție.

Creșterea din soluție se realizează cu ajutorul mai multor metode. Alegerea metodei celei mai adecvate se face cu ajutorul diagramelor:

temperatură (T) — concentrație (C),

presiune (p) — concentrație (C),
presiune (p) — temperatură (T) — concentrație (C).

Foarte frecvent se folosesc diagramele $T-C$. Se întîlnesc patru situații în cazul acestor diagrame și în corelație cu acestea se aleg și metodele adecvate de creștere a cristalelor.

a) Dependența puternică a solubilității (concentrației de echilibru) de temperatură (fig. VI.18). Concentrația critică C, la care începe germinarea, se atinge ușor prin răcirea soluției. Traversarea domeniului metastabil notat cu B se face deci mai simplu pe drumul C_0C unde C_0 este concentrația de echilibru. Drumul C_0C' care s-ar realiza prin adăugarea de solvat, sau evaporare, este mai puțin indicat.

b) Dependența slabă a solubilității (concentrației de echilibru) de temperatură (fig. VI.19). Drumul cel mai indicat de a trece de pe curba de echilibru pe curba critică este C_0C și se realizează prin evaporare sau adăugare de solvat. Drumul C_0C', ce ar putea fi realizat prin răcire, nu este indicat.

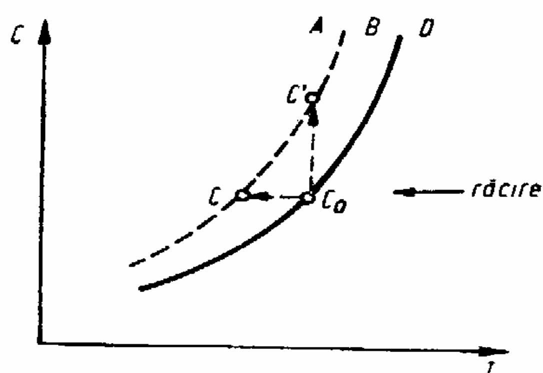


Fig. VI.18. Diagrama $C(T)$ în cazul creșterii prin răcire.

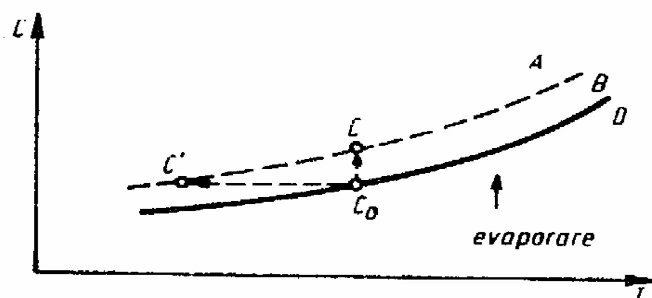


Fig. VI.19. Diagrama $C(T)$ în cazul creșterii prin evaporare

c) Dependența moderată a solubilității (concentrației de echilibru) de temperatură (fig. VI.20). Drumul cel mai indicat de urmat este C_0C care se realizează prin răcire și evaporare (sau adăugarea solvatului), simultan. Drumurile C_0C' și C_0C'' sînt mai puțin indicate.

d) Dependența inversă a solubilității de temperatură decît dependența întîlnită în cazurile descrise mai sus (fig. VI.21).

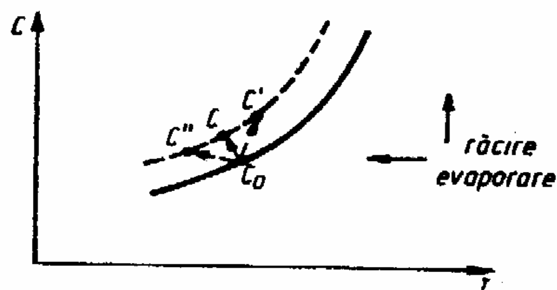


Fig. VI.20. Diagrama $C(T)$ în ca zul creșterii prin răcire și evaporare simultane

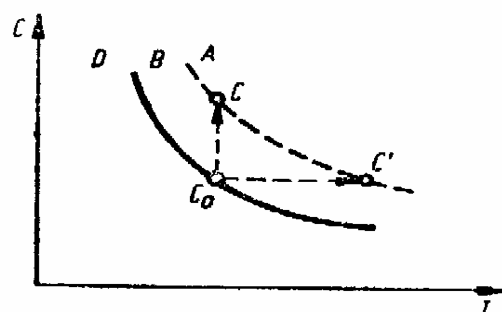


Fig. VI.21. Diagrama $C(T)$: dependența inversă

Aspectele particulare descrise mai înainte se pot repeta și aici, iar alegerea metodei va depinde de viteza de variație a concentrației de echilibru de temperatură.

În general, creşterea din soluţie cere un interval mare de timp şi un control permanent, şi riguros al proprietăţilor soluţiei.

În ultimul deceniu, metodele creşterii din soluţie au fost cu atenţie reconsiderate pentru că aceste metode se folosesc la cristalele cu legătură ionică, din ce în ce mai necesare în optoelectronică.

BIBLIOGRAFIE

[1] E. Kaldis. In *Crystal Growth*. London, New York, Edit. Plenum, 1974.
[2] E. Kaldis. J. Phys. Chem. Solids. **26**, 1965, p. 1701.
[3] E. Kaldis. J. Cryst. Growth. **5**, 1969, p. 276.
[4] F. Pizzarello. J. Appl. Phys. **25**, 1954, p. 804.
[5] G. W. Sears. Acta Met. **3**, 1955, p. 367.
[6] L. M. Rouse, E. A. D. White. J. Cryst. Growth. **17**, 1972, p. 117.
[7] B. Honigmann. Z. Elektrochem. **58**, 1954, p. 322.
[8] H. Dittmar, K. Neuman. Z. Elektrochem. **61**, 1957, p. 70.
[9] E. Kaldis. J. Phys. Chem. Solids. **26**, 1965, p. 1701.
[10] D. W. G. Ballantyne, L. M. Rouse, E. A. D. White. J. Cryst. Growth. **34**, 1976, p. 49.
[11] E. Kaldis. J. Cryst. Growth. **5**, 1969, p. 276.
[12] H. Scholz. În *Crystal Growth*. Pergamon Press, 1967.
[13] R. Frederichs. Naturwissenschaften. **33**, 1947, p. 387; Phys. Rev. **72**, 1947, p. 894.
[14] K. F. Nielsen. În *Crystal Growth*. North-Holland, Amsterdam, 1968.
[15] W. S. Pfann. *Zone Melting*. New York, 1958.

CAPITOLUL VII

OBŢINEREA STRATURILOR SUBŢIRI

7.1. GENERALITĂŢI

În acest capitol, ne vom ocupa de obţinerea straturilor subţiri de semiconductor, metal, dielectric, prin tehnica depunerii în vid sau în atmosferă inertă, de presiune joasă.

Domeniul de presiuni în care se lucrează se întinde între 10^2 torr şi 10^{-13} torr. Performanţele mijloacelor tehnice, ale pompelor folosite la obţinerea vidului

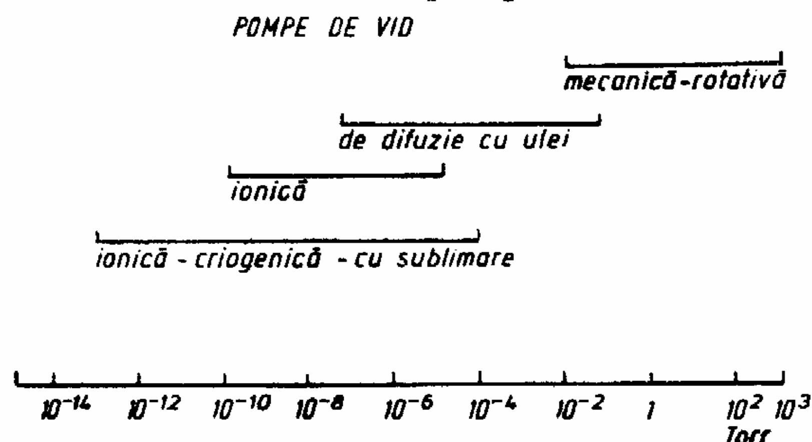


Fig. VII.1. Domeniile de funcţionare ale pompelor de vid

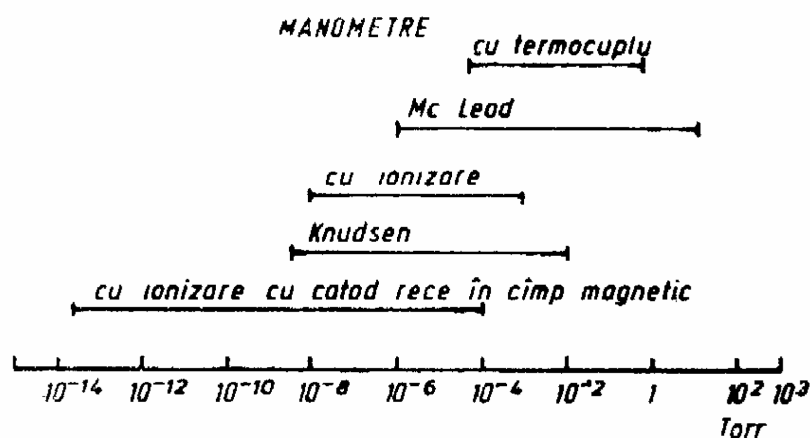


Fig. VII.2. Domeniile de funcţionare ale manometrelor

sînt redate în figura VII.1. De asemenea, performanţele aparatelor de măsurare a vidului sînt redate în figura VII.2.

Instalaţiile de vid folosite cel mai frecvent constau din :

— o pompă mecanică care asigură o presiune de $10^{-2}-10^{-3}$ torr ;

— o pompă de difuzie cu ulei care asigură o presiune de $10^{-6}-10^{-7}$ torr, cînd în instalaţie se găsesc şi

— capcane pentru vapori ;

— un manometru (cu termocuplu sau rezistență) care funcționează în domeniul $10^{-1} \div 10^{-4}$ torr;

— un manometru (de ionizare, sau descărcare) care lucrează în domeniul $10^{-3} \div 10^{-8}$ torr;

— incinta de vidat în care se găsesc dispozitivele pentru depunerea straturilor subțiri (fig. VII.3).

În incintă se poate găsi un evaporator sau mai multe, un suport pentru substratul pe care urmează să fie depusă substanța cercetată.

Presiunea din incintă nu depinde numai de performanțele pompelor și ale capcanelor folosite, ci și de viteza de desorbție a gazelor de către suprafețele solide din incintă, în special de către evaporator și de către substanța ce se evaporă. Piesele solide de oțel și aluminiu au o viteză mică de desorbție și de aceea, folosirea lor la realizarea dispozitivelor din instalație este recomandabilă.

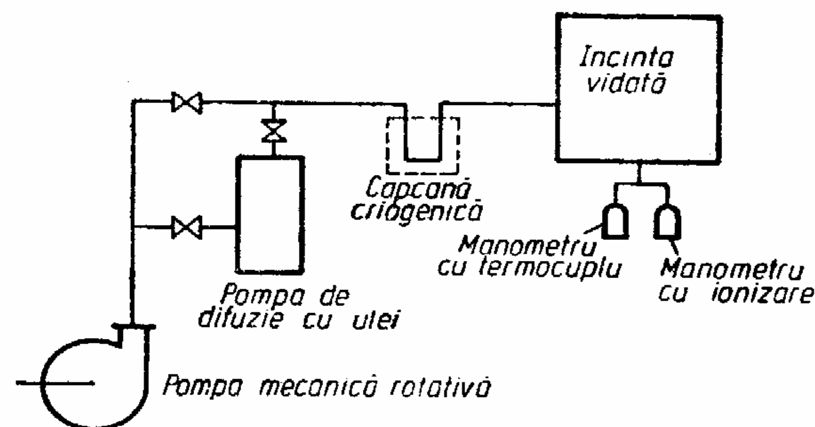


Fig. VII.3. Schema unei instalații de vid

Ca în procesul de depunere să se asigure vidul necesar, pompele trebuie să aibă o viteză de evacuare mai mare de 200 l/s. De asemenea, este utilă, iar uneori absolut necesară, o încălzire prealabilă a întregii incinte pînă la 400 °C.

Pentru cele mai multe din scopuri, incinta este bine să fie construită cu pereți metalici pentru că, pe de o parte, la preîncălzire eliberează doar gazele obișnuite ale atmosferei din cameră, pe de altă parte, cu excepția hidrogenului, alte gaze nu pot difuza prin pereți.

De obicei, garniturile, se realizează din elastomeri. Dar pentru vid ultraînalt sînt indicate tot garniturile metalice din cupru, indiu sau aluminiu.

În incintă se află întotdeauna și gaze reziduale care constau din vapori de apă, vapori organici, CO_2, N_2, H_2, O_2. Cu ajutorul spectrometrului de masă se determină compoziția gazelor reziduale.

Măsurarea presiunii din incintă cere o așezare determinată a manometrelor ținînd seamă de faptul că ele se pot influența reciproc, iar unele, cum sînt manometrele de ionizare, pot — la anumite valori ale presiunii — să acționeze ca pompe de vid.

7.2. DEPUNEREA STRATULUI SUBȚIRE PRIN EVAPORAREA SUBSTANȚEI

7.2.1. EVAPORAREA ȘI TRANSPORTUL SUBSTANȚEI CE CONȚINE UN SINGUR ELEMENT CHIMIC

Cînd temperatura este suficient de ridicată, substanța se evaporă ca apoi, prin răcire, să condenseze pe substrat sub forma stratului subțire [1, 2].

Între evaporator și substrat trebuie asigurată o distanță mai mică decît drumul liber mediu al moleculelor gazului rezidual din incintă (fig. VII.4).

Se cunoaşte că la p 10^{-4} torr, drumul liber mediu al moleculelor din aer este $l=51$ cm, iar la $p=10^{-6}$ torr, este $l=5\,100$ cm. Cînd distanţa dintre evaporator şi suport este $d>50$ cm, atunci este necesar ca $p<10^{-5}$ torr pentru a asigura transportul moleculelor, în cea mai mare parte, pînă la substrat. Fracţia de molecule ale substanţei evaporate, împrăştiate pe moleculele gazului rezidual, este proporţională cu $e^{-\frac{d}{l}}$, unde d este distanţa dintre evaporator şi substrat, iar l este drumul liber mediu.

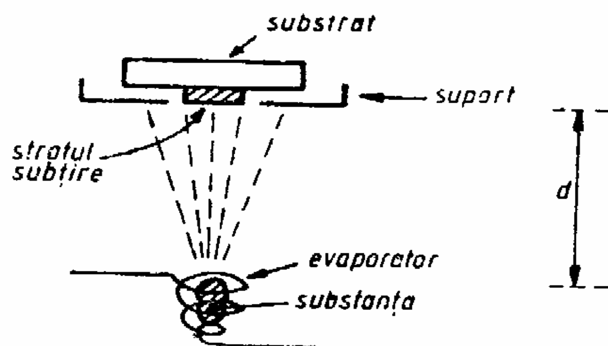


Fig. VII.4. Dispunerea schematică a evaporatorului şi a suportului

Rata de evaporare de pe unitatea de suprafaţă a substanţei curate este dată de expresia lui Langmuir :

$$N_e=Cp_e\sqrt{\frac{1}{MT}}\ \text{molecule/cm}^2\cdot\text{s},\qquad \text{(VII.1)}$$

unde C este o constantă, $p_e<10^{-2}$ torr este presiunea de echilibru la temperatura de evaporare a substanţei, T — temperatura vaporilor saturaţi, M — masa moleculei.

La relaţia Langmuir se ajunge presupunînd că n este concentraţia de echilibru a moleculelor substanţei ce se evaporă, iar v este viteza medie a moleculelor. Într-o direcţie şi un sens, statistic, se vor deplasa $\frac{1}{6}\bar{v}n$ molecule, un număr proporţional cu N_e. Cum $\bar{v}=\sqrt{\frac{3kT}{M}}$, iar $n=\frac{p_e}{kT}$, rezultă pentru N_e expresia VII.1. Dacă înmulţim pe N_e cu M se obţine masa evaporată de pe unitatea de suprafaţă a substanţei, în unitatea de timp :

$$m_e=M\cdot N_e=C_1p_e\sqrt{\frac{M}{T}}\ \text{g/cm}^2\cdot\text{s}.\qquad \text{(VII.2)}$$

Relaţia (VII.2) redă într-o altă formă rata de evaporare.

Rata de depunere pe substrat va depinde de mai mulţi factori : de rata de evaporare, de împrăştierea pe moleculele gazului rezidual, de geometriile evaporatorului (sursei) şi a substratului, de poziţia relativă a acestora şi de coeficientul de condensare.

Uniformitatea stratului depus depinde de distribuţia pe suprafaţa substratului a ratei de depunere.

În lucrarea [3] sînt discutate cazurile cînd substratul este plan, iar evaporatoarele sînt : punctual, suprafaţă plană mică, plană mare, cilindrică şi circulară.

Vom reda, pe scurt, cazul ideal al unei surse (evaporator) punctuale şi al unui substrat plan (fig. VII.5). Considerînd că sursa emite izotrop molecule şi ţinînd seamă de geometriile evaporatorului şi suportului, distribuţia pe suprafaţa suportului a ratei de depunere va asculta de legea cosinusoidală a lui Knudsen : $\frac{\cos\theta}{r^2}$.

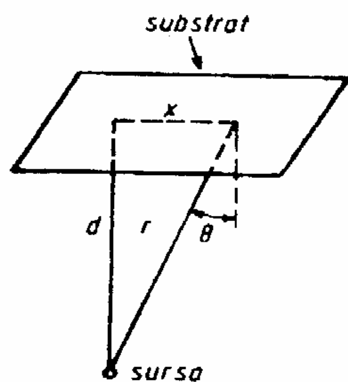


Fig. VII.5. Geometria sistemului sursă de evaporare-suport

Grosimea stratului depus va respecta aceeaşi lege. Dacă D_0 este grosimea stratului depus la intersecţia lui d cu substratul, atunci grosimea D la intersecţia lui r cu substratul va fi :

$$D=D_0\frac{\cos\theta}{r^2}$$

sau

$$D = D_0 \frac{d}{r^3} = D_0 \frac{d}{(x^2+d^2)^{3/2}} = D_0 \frac{1}{d^2 \left[1+\left(\frac{x}{d}\right)^2\right]^{3/2}} . \qquad \text{(VII.3)}$$

Grosimea scade cu $\sim 10\%$ la $x = \frac{d}{4}$.

Calculul de mai sus este făcut în ipoteza că substanța are același coeficient de condensare pe toată suprafața suportului.

Natura stratului depus este influențată de gazele reziduale care izbesc stratul în timpul depunerii substanței. Rezultatul depinde de posibilitatea de fixare în strat a gazelor reziduale.

7.2.2. EVAPORAREA SUBSTANȚEI CE CONȚINE MAI MULTE ELEMENTE

Elementele dintr-un compus disociat sau dintr-un aliaj se vor evapora cu rate diferite, ceea ce va determina o compoziție a stratului diferită de a substanței de origine.

Presiunile de vapori ale elementelor în cazul unui aliaj binar vor fi diferite pentru una și aceeași temperatură a evaporatorului. Presiunea unui element ce aparține aliajului, conform legii Raoult, este egală cu a elementului în stare pură înmulțit cu fracția lui atomică în aliaj. Pe de altă parte, ținînd seama de relația Langmuir, raportul ratelor de evaporare ale elementelor aparținînd aliajului binar va fi :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{X_A}{X_B} \frac{p_A}{p_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}, \qquad \text{(VII.4)}$$

unde A și B sînt elementele aliajului, iar X_A și X_B sînt fracțiile lor atomice.

De la relația (VII.4) se constată abateri atît în cazul aliajelor cît, mai ales, al compușilor chimici datorită reacțiilor ce intervin între molecule cînd substanța este în stare de vapori [4].

O abatere însemnată a compoziției straturilor de la stoechiometrie se constată la compușii ce disociază ușor în timpul evaporării, în cazul folosirii unui singur evaporator.

O metodă care a condus la rezultate bune în privința asigurării stoechiometriei stratului, numită *metoda celor trei temperaturi*, a fost elaborată în lucrările [5,. 6]. Metoda constă în evaporarea fiecărui element din evaporator separat, compusul formîndu-se pe suport prin reacția elementelor. Prin alegerea adecvată a temperaturilor evaporatoarelor și suportului se asigură compoziția stoechiometrică a stratului sau abaterea dorită de la stoechiometrie. Metoda se aplică și la prepararea aliajelor sub forma stratului subțire. În cele ce urmează, ne vom referi la obținerea compusului format din elementele A și B.

Folosindu-se teoria formării germenilor cristalini (a nucleației) se stabilește existența unui flux critic al moleculelor incidente pentru fiecare temperatură a suportului, cînd germenii apar spontan și invers, se stabilește existența unei temperaturi critice pentru fiecare valoare a fluxului de molecule incidente. După ce are loc formarea spontană a germenilor, fluxul de condensare atinge repede o valoare de saturație.

În figura VII.6 sînt reprezentate fluxurile de condensare F în funcţie de temperatura suportului, avînd fluxurile incidente constante : R_A= const., R_B= const. Se observă că între temperatura critică de formare a germenilor (nucleaţiei) substanţei compuse, $T_{C(AB)}$ şi temperatura critică a substanţei A, T_{CA}, se formează compusul AB stoechiometric.

Între temperaturile critice ale elementelor separate, deci între T_{CA} şi T_{CB}, se formează compusul AB şi odată cu el, pe suport se condensează şi elementul A. În acest caz, se va obţine un strat cu abatere de la stoechiometrie, cu prezenţa surplusului elementului A.

Sub temperatura critică T_{CB} se formează compusul AB şi odată cu el, se condensează pe suport elementele nereacţionate A şi B. Micşorînd şi mai mult temperatura suportului, evident, condiţiile nu mai sînt favorabile formării compusului AB, iar pe suport vor condensa în proporţie din ce în ce mai mare elementele nereacţionate A şi B.

Condiţiile cele mai bune pentru obţinerea compusului AB se întîlnesc în intervalul de temperatură a suportului cuprins între T_{CA} şi $T_{C(AB)}$.

În figura VII.7 sînt redate domeniile de formare pe suport a compusului stoechiometric şi a compusului nestoechiometric, fie cu surplus din elementul A,

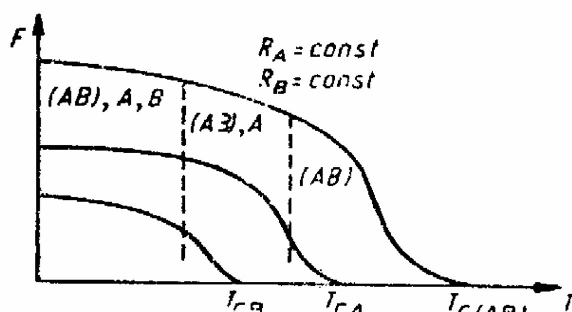


Fig. VII.6. Dependenţa fluxurilor de condensare de temperatură

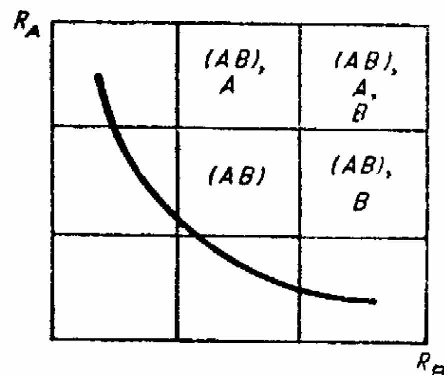


Fig. VII.7. Domeniile de formare a compusului binar stoechiometric şi nestoechiometric

fie cu surplus din elementul B, fie cu surplus din ambele elemente, cînd temperatura suportului este menţinută constantă, dar variază separat fluxurile incidente ale elementelor A şi B. Variaţia fluxurilor incidente se realizează prin variaţia temperaturii celor două evaporatoare în care se găsesc separat elementele A şi B. Întrucît temperatura evaporatoarelor şi a suportului joacă rolul esenţial în obţinerea compoziţiei dorite a stratului subţire, metoda se numeşte a celor trei temperaturi. Curba plină din figura VII.7 reprezintă $R_A \cdot R_B$= const şi este valoarea peste care începe procesul de formare spontană a germenilor cristalului.

Se observă că în intervale relativ mari de variaţie a fluxurilor incidente se obţine compusul stoechiometric. Mărind mult fluxul incident al elementului B, vom constata o abatere de la stoechiometrie prin îmbogăţirea stratului cu elementul B. Mărind mult fluxul incident al elementului A, abaterea de la stoechiometrie va consta în îmbogăţirea stratului cu elementul A. Mărind mult ambele fluxuri, vom constata alături de compusul (AB) prezenţa ambelor elemente nereacţionate, A şi B.

Metoda celor trei temperaturi permite obţinerea straturilor cu compoziţie stoechiometrică în intervale mari de variaţie a temperaturilor suportului şi evaporatoarelor celor două elemente.

Metoda este în mod deosebit utilă în cazul compuşilor în care unul din elemente este mult mai volatil decît celălalt sau, cu alte cuvinte, la aceeaşi temperatură, cele două elemente separate au presiuni de vapori mult diferite între ele.

7.3. METODE DE DEPUNERE PE CALE TERMICĂ A STRATURILOR SUBŢIRI

a) *Metoda exploziei firului.* Cea mai veche dintre metodele cunoscute constă în evaporarea substanţei sub acţiunea efectului termic al unui curent mare ce trece prin substanţa presată în formă de baton cilindric lung (fir). Straturile subţiri obţinute conţin multe defecte structurale din cauza particulelor solide împroşcate în timpul exploziei firului şi a ratei mari de depunere.

b) *Metoda arcului electric.* După cum se ştie, mai ales unul din electrozii arcului se evaporă, datorită proceselor de descărcare electrică. Desigur, este vorba de arcul electric alimentat în curent continuu, iar metoda se foloseşte pentru metale greu fuzibile. Evaporarea substanţelor pe această cale şi deci şi depunerea straturilor sînt greu reproductibile.

c) *Metoda evaporării instantanee.* Făcînd, printr-un procedeu mecanic oarecare, ca substanţa să ajungă în mod continuu dar în cantităţi mici în evaporator, se poate asigura evaporarea instantanee a substanţei. Temperatura evaporatorului trebuie menţinută relativ ridicată. Este de asemenea o metodă care nu permite controlul compoziţiei stratului depus.

d) *Metoda evaporării cu ajutorul laserului.* Realizînd o fereastră cu proprietăţile necesare se poate asigura pătrunderea pînă la suprafaţa substanţei din evaporator a unei raze laser de putere mare. Se obţine astfel o rată mare de evaporare pentru oricare substanţă dată, fiindcă temperatura ia valori de ordinul a cîtorva zeci de mii de kelvini.

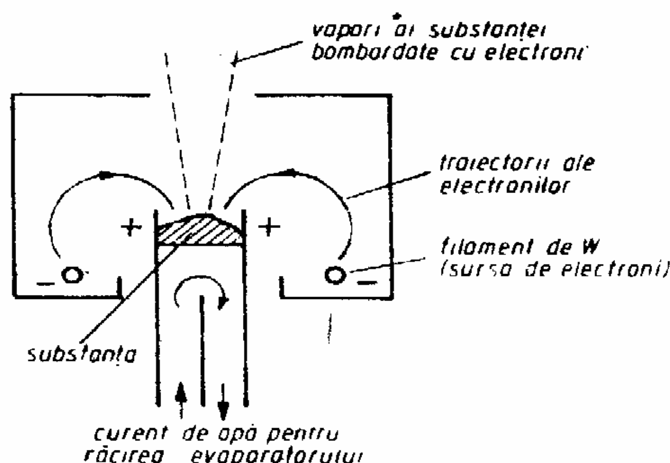


Fig. VII.8. Schema instalaţiei de evaporare a substanţei prin bombardament cu electroni

e) *Metoda evaporării prin bombardare cu electroni.* Substanţa poate fi evaporată dacă este bombardată cu electroni de energie mare, de ordinul a cîtorva kiloelectronvolţi.

Schema de principiu a instalaţiei, folosită la evaporarea substanţelor prin bombardare cu electroni, este redată în figura VII.8.

Configuraţia cîmpului electric accelerator permite, pe de o parte, accelerarea electronilor pînă la energiile necesare, iar, pe de altă parte, o formă a traiectoriilor astfel ca electronii să ajungă şi să lovească suprafaţa substanţei

Metoda este folosită la evaporarea metalelor (substanţelor) greu fuzibile.

f) *Metoda evaporării cu ajutorul undelor electromagnetice de înaltă frecvenţă.* Mijloacele electronicii moderne permit ca substanţa să fie supusă încălzirii cu ajutorul undelor electromagnetice de frecvenţe înalte. Metoda este de asemenea indicată în cazul substanţelor care au temperatură mare de topire.

7.4. METODE CHIMICE ŞI ELECTROCHIMICE

a) *Metoda depunerii din fază gazoasă.* Această metodă are trei variante :

— substanţa evaporată într-o anume parte a instalaţiei este transportată prin convecţie în partea instalaţiei unde se va depune ;

— substanţa evaporată este transportată într-un regim dinamic forţat, cu ajutorul unui gaz rar, pînă în locul unde se află suportul pe care se va depune ;

— substanţa evaporată este transportată cu ajutorul unui gaz cu care reacţionează : la suprafaţa suportului sînt condiţii ca substanţa să disocieze de gazul transportor şi să se depună.

b) *Metoda depunerii prin electroliză.* Se cunoaşte de mult timp aşa-numita *metodă a galvanizării* care constă în depunerea, în procesul electrolizei, pe suport, a substanţei formate dintr-un tip de ioni ai electrolitului.

O variantă modernă, în care nu se foloseşte cîmpul electric, constă în formarea stratului de compoziţie dorită prin reacţia ionilor de un tip, ai electrolitului, cu o substanţă depusă în prealabil pe suport. Metoda este aplicabilă numai în cazul unui număr restrîns de substanţe care, în interacţie cu ionii electrolitului, se combină cu aceştia eliberînd una din componente.

7.5. DEPUNEREA STRATURILOR SUBŢIRI PRIN PULVERIZARE CATODICĂ

Pulverizarea catodică constă în ejecţia atomilor (moleculelor) din substanţa supusă bombardamentului ionilor pozitivi cu energii de ordinul kiloelectronvolţilor.

Atomii ejectaţi se pot condensa sub formă de strat subţire pe substratul ales.

7.5.1. PULVERIZARE CATODICĂ ÎN INSTALAŢIE DE TIP DIODĂ

Una din instalaţiile care poate fi folosită la pulverizare catodică este redată schematic în figura VII.9, în varianta diodă.

Substanţa care trebuie pulverizată formează catodul, iar substratul este aşezat pe anod. În spaţiul dintre catod şi anod, unde se află un gaz de compoziţie controlată, la presiunea de $10^{-1} \div 10^{-2}$ torr, este aplicată o diferenţă de potenţial care poate lua valori de cîţiva kilovolţi. Între electrozi ia naştere o plasmă ai cărei ioni pozitivi se orientează, în cîmpul electric, spre catod. Dacă ionii au suficientă energie, vor smulge atomii din catod (substanţă). O parte din atomii ejectaţi vor ajunge la suport şi se vor depune pe acesta sub forma stratului subţire.

O mărime care trebuie cunoscută în procesul depunerii stratului este *randamentul de pulverizare*, care se defineşte ca numărul de atomi ejectaţi per ion bombardant.

Randamentul de pulverizare creşte cu energia ionilor, aşa cum rezultă şi din figura VII.10. De asemenea, el creşte cu unghiul de incidenţă θ, depinzînd de θ prin $(\cos \theta)^{-1}$. Randamentul depinde de masa ionului bombardant, ca şi de natura substanţei bombardate. Temperatura ţintei va influenţa valoarea randamentului.

Atomii ejectaţi manifestă o împrăştiere mai mare a energiilor cinetice decît în cazul evaporării termice. Totodată, maximul distribuţiei energiilor se află la valori sensibil mai mari decît al distribuţiei obţinute prin evaporare termică.

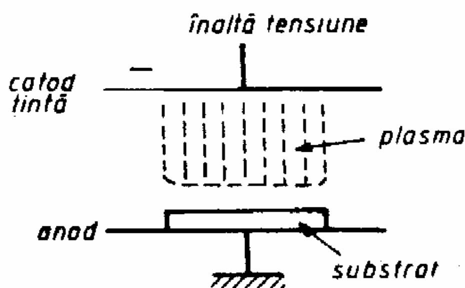


Fig. VII.9. Schema instalaţiei tip diodă de depunere a substanţei prin pulverizare catodică

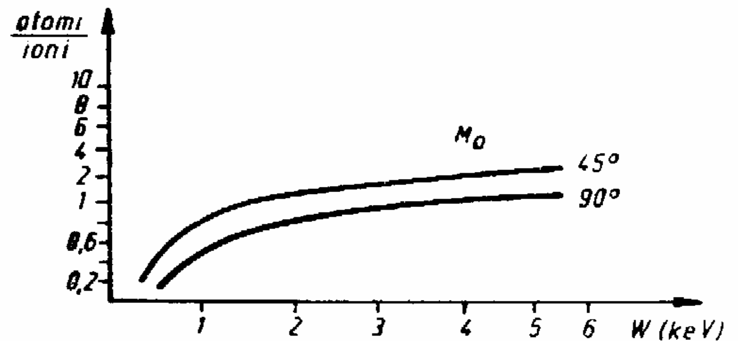


Fig. VII.10. Dependenţa randamentului de pulverizare de energia ionilor bombardaţi

7.5.2. PULVERIZARE CATODICĂ ÎN INSTALAŢIE DE TIP TRIODĂ

Pulverizarea catodică se obţine într-o instalaţie tip triodă (fig. VII.11), în care plasma este întreţinută de emisia termoelectronică a unui filament încălzit electric. Spre deosebire de tipul diodă, sistemul tip triodă permite pulverizarea la presiuni de 10^{-4} torr, iar plasma se obţine pe seama tensiunii (T. A.) dintre filament şi anod cu valoarea pînă la 400 V şi pulverizarea ţintei pe seama tensiunii înalte (Î. T.) dintre filament şi ţintă : plasma se menţine independent de tensiunea de pulverizare [7]. Materialul ţintei este pulverizat sub acţiunea ionilor pozitivi acceleraţi în înalta tensiune ce atinge valori de pînă la 2 kV.

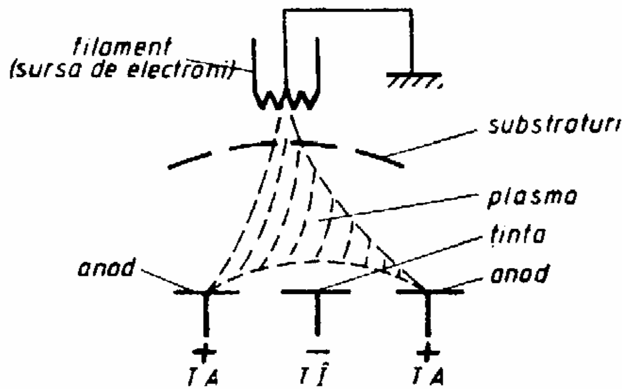


Fig. VII.11. Schema instalaţiei tip triodă de pulverizare catodică

BIBLIOGRAFIE

[1] K. L. Chopra. *Thin Film Phenomena*. Mc Graw Hill, New York, 1969.
[2] I. Spînulescu. *Fizica straturilor subţiri*. Editura ştiinţifică, 1975.
[3] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*. New York, 1956.
[4] G. Zinmeister. Vakuum Technik. 8, 1964, p. 223.
[5] K. G. Günther. Naturforsch. 13 a, 1958, p. 1081.
[6] K. G. Günther. În *The Use of Thin Films in Physical Investigations*. New York, 1966.
[7] A. M. Manolescu. Teză de doctorat. Bucureşti, 1978.

CAPITOLUL VIII

SEMICONDUCTORII NECRISTALINI

8.1. OBSERVAŢII GENERALE

În mod obişnuit, noţiunea de semiconductor este asociată cu starea cristalină a solidului. Comportarea purtătorilor de sarcină în cîmpul cristalin periodic a fost intens studiată, iar rezultatele obţinute permit nu numai explicarea fenomenelor fizice, ci şi prezicerea proprietăţilor unor noi materiale semiconductoare.

Fenomenul de „semiconducţie“ este, în general, legat de interacţiunea covalentă între atomi. Dacă, într-adevăr, aşa stau lucrurile, atunci fenomenul de „semiconducţie“ ar trebui să apară nu numai în cazul materialelor cristaline, ci şi în cazul substanţelor care nu au o structură cristalină regulată, dar în care predomină legătura chimică covalentă. Este cunoscut şi verificat faptul că în multe substanţe se păstrează ordinea în apropiere şi deci şi legătura covalentă, atunci cînd se află în fază necristalină. Aceste materiale, deşi nu au structură cristalină periodică, au totuşi proprietăţi fizice specifice semiconductorilor. Din aceste motive, unele substanţe care nu au o structură cristalină, dar în care predomină legătura chimică covalentă, pot fi incluse în grupa materialelor semiconductoare.

Noţiunea de *amorf* presupune lipsa oricărei ordini atît în apropiere cît şi la distanţă. O astfel de situaţie se poate realiza numai dacă energia de legătură între atomi sau molecule este mai mică decît energia de agitaţie termică. Această stare caracterizată prin lipsă totală de ordine se poate găsi la gaze şi mai puţin, la lichidele moleculare unde predomină legăturile chimice de tip Van der Waals. Din acest punct de vedere, orice metal care se află într-o stare termodinamică stabilă, nu poate fi lipsit de structură în apropiere, deoarece în stare solidă, şi cu atît mai mult în stare lichidă, se păstrează legătura chimică metalică, asigurată de electronii delocalizaţi. Situaţii similare putem găsi şi în cazul solidelor în care predomină legătura chimică covalentă sau ionică.

Dacă condiţiile de presiune şi temperatură sînt îndeplinite pentru realizarea stării solide, atunci structura internă se modifică pînă cînd energia liberă atinge o valoare minimă, corespunzătoare stării de echilibru termodinamic. Este cunoscut faptul că în general, energia liberă $F = W - TS$ (W — energia internă, T — temperatura absolută, S — entropia) poate avea mai multe minime, în funcţie de parametrii care determină structura internă. Starea care corespunde minimului absolut al energiei libere se numeşte *stare stabilă de echilibru*. În cazul solidelor, această stare corespunde stării *cristaline*. Stările care corespund unor minime relative ale energiei libere se numesc *stări metastabile de echilibru* şi în cazul solidelor, ele corespund stărilor *amorfe*. Pentru realizarea stărilor metastabile trebuie îndeplinite condiţii speciale. Prin urmare, stările metastabile se realizează mai greu şi durează mai puţin timp, suferind un proces continuu de trecere în starea cristalină stabilă. Există şi cazuri în care

viteza de trecere dintr-o stare metastabilă în starea stabilă este atît de mică încît corpul poate fi socotit amorf în decursul unor intervale de timp foarte mari.

O proprietate macroscopică caracteristică a corpurilor amorfe este *izotropia* lor, adică independenţa proprietăţilor electrice, optice şi mecanice de direcţie. Studiile de structură efectuate cu ajutorul razelor X au arătat că această izotropie nu se extinde însă pînă la scară microscopică decît cel mult în cazul gazelor. Atît în cazul lichidelor cît şi în cazul solidelor amorfe s-a constatat că mici regiuni de substanţă au o structură cristalină, care variază foarte rapid pe distanţe de ordinul a cîtorva constante ale reţelei. Prin urmare, dacă ne fixăm atenţia asupra unui anumit atom, vecinii săi apropiaţi sînt distribuiţi în mod regulat pe nodurile unui mic fragment de reţea, în timp ce vecinii ceva mai îndepărtaţi au o aşezare dezordonată [1 – 4]. În acest caz se spune că există *o ordine locală*, dar nu există şi o *ordine la distanţă*. Dispariţia ordinii la distanţă este echivalentă cu apariţia defectelor structurale. Formarea stării amorfe se poate uşor înţelege dacă urmărim procesele fizice care au loc într-un cristal supus încălzirii termice. Pe măsura creşterii temperaturii, concentraţia defectelor structurale creşte şi astfel, ordinea la distanţă este din ce în ce mai mult perturbată pînă se ajunge la apariţia stării lichide. Din acest punct de vedere, defectele structurale pot da o privire de ansamblu asupra întregii game de stări de agregare.

Remarcăm faptul că structura policristalină a solidelor nu trebuie confundată cu starea amorfă, deşi se află în stare termodinamică metastabilă şi este izotropă din punct de vedere macroscopic. Deosebirea între cele două stări constă în faptul că la amorfi, regiunile cu o structură „cristalină“ sînt foarte mici (conţin cam 10 – 20 atomi), în timp ce la solidele policristaline, sînt mult mai mari (conţin mai mult de 10^3 atomi) şi mai stabile. Menţinerea un timp îndelungat a stărilor metastabile, specifice corpurilor amorfe, se explică prin faptul că trecerea spre stările cristaline stabile implică rearanjări la scară atomică, care necesită o energie destul de mare. Dacă nu furnizăm această energie din exterior, rearanjările nu se fac decît pe seama energiei de agitaţie termică şi dacă aceasta este insuficientă, ele necesită un timp îndelungat. De multe ori, durata rearanjărilor este de ordinul lunilor sau anilor şi practic, pot fi neglijate. Numai în acest fel se poate explica şi înţelege persistenţa stării metastabile specifice structurilor amorfe.

Prin urmare, cu elementele precizate mai sus, putem defini *starea amorfă* ca fiind o formă izotropă a stării condensate, caracterizată prin absenţa ordinii la distanţă şi prin prezenţa ordinii locale care scade rapid pe parcursul a cîtorva constante de reţea (5 – 10 Å).

O categorie specială a corpurilor amorfe o formează substanţele denumite *sticle*. Aşa cum am văzut, în orice substanţă amorfă există un oarecare grad de ordine locală, adică un început de reţea cristalină. Starea sticloasă a substanţelor se caracterizează prin aceea că această ordine este mult mai bine scoasă în relief atunci cînd se compară cu aceleaşi substanţe în stare cristalizată. Starea sticloasă se poate considera ca o stare intermediară între lichid şi cristal. De lichid o apropie lipsa ordinii la distanţă şi aşezarea dezordonată a atomilor sau a grupurilor de atomi, iar de cristal o apropie multe proprietăţi mecanice specifice corpului solid. Spre deosebire de cristal, sticlele sînt izotrope.

Multe din substanţele amorfe au proprietăţi specifice semiconductorilor cristalini. Este dificil de făcut o clasificare a substanţelor amorfe. În literatură, toate substanţele amorfe care au proprietăţi specifice semiconductorilor sînt reunite sub denumirea de *semiconductori necristalini* (SNC).

8.2. METODE PENTRU OBŢINEREA SNC

Numărul semiconductorilor amorfi este practic nelimitat, deoarece structura dezordonată a acestora facilitează existenţa în starea metastabilă atît a compoziţiilor nestoechiometrice cît şi a multor combinaţii care nu au corespondenţi cu structură cristalină. În principiu, pentru a obţine un SNC este necesar ca starea metastabilă să fie „îngheţată" prin modificarea unui parametru termodinamic (temperatura, presiunea etc.) sau prin scoaterea cristalului din starea stabilă prin modificarea energiei interne, ca în cazul amorfizării solidelor prin bombardarea cu particule de energii mari.

Clasificarea metodelor de preparare a SNC este prezentată în tabelul VIII.1 şi este făcută în funcţie de faza din care provine semiconductorul amorf [5].

Tabelul VIII.1

Vapori → SNC *Straturi subţiri*	**Evaporare termică** **Pulverizare catodică** **Pulverizare în plasmă** **Depuneri electrochimice**
Lichid → SNC *Sticle*	**Răcire rapidă**
Solid → SNC *Solid amorfizat*	**Bombardare cu particule** **Oxidare** **Reacţii chimice** **Tranziţii de fază**

În continuare, vom examina metodele de obţinere a straturilor subţiri amorfe şi a sticlelor, urmînd ca amorfizarea prin bombardare cu particule de energii mari să fie analizată în capitolul XIII.

8.2.1. OBŢINEREA STRATURILOR SUBŢIRI AMORFE

Pentru obţinerea straturilor subţiri amorfe se utilizează procedeul condensării vaporilor pe suporţi suprarăciţi. Nu întîmplător, multe substanţe amorfe se pot găsi numai sub formă de straturi subţiri. Din această grupă de materiale fac parte o serie de semiconductori din grupa a IV-a, ca Ge şi Si şi compuşii semiconductori de tip $A^{III}B^{V}$. Sînt cunoscute şi materiale a căror stare amorfă este foarte stabilă, de exemplu AsS_3. Pentru obţinerea monocristalelor de AsS_3 este necesar ca viteza de răcire a topiturii să fie foarte mică.

Împărţirea substanţelor amorfe în sticle şi straturi subţiri este determinată de o serie de particularităţi specifice unui grup sau altul de materiale. Starea sticloasă se poate obţine numai printr-o răcire corespunzătoare a fazei lichide, iar probele masive care se obţin au proprietăţi fizico-chimice bine definite. Caracteristic pentru sticle este faptul că pot fi trecute din fază solidă în fază lichidă şi invers, fără ca proprietăţile fizico-chimice ale fazei solide să se modifice. În cazul straturilor subţiri amorfe, o astfel de posibilitate este total

exclusă şi din acest motiv, ele trebuie analizate ca o stare deosebită a fazei solide, care are proprietăţi fizice ce se deosebesc esenţial de cele corespunzătoare fazei cristaline.

Cu toate că suprarăcirea suporţilor în procesul de condensare a vaporilor joacă un rol important în obţinerea straturilor subţiri amorfe, există şi alţi factori ca : natura suportului condensor, viteza de evaporare, distanţa dintre evaporator şi condensor etc., care pot influenţa considerabil proprietăţile fizice ale structurii amorfe.

Pentru obţinerea straturilor subţiri cu o structură amorfă este necesar ca viteza de formare a germenilor să fie mare pentru o temperatură a suportului condensor bine definită, astfel încît mobilitatea atomilor adsorbiţi la suprafaţă să fie mică. În multe situaţii practice, rolul hotărîtor în formarea stratului amorf poate să-l joace fie viteza mare de formare a germenilor, fie suprarăcirea suportului condensor. De aici rezultă că procesul de formare a straturilor subţiri amorfe poate să aibă loc pe două căi.

În primul caz, pe suport condensează germeni deja formaţi în faza gazoasă, al căror număr este foarte mare. Odată adsorbiţi, aceşti germeni au o mobilitate foarte mică pe suprafaţa condensorului. Concomitent, are loc şi procesul de adsorbţie a atomilor care au o mobilitate mare, la suprafaţa condensorului şi în urma unui număr finit de deplasări, pot asigura ordinea locală în structura stratului amorf.

A doua cale de formare a straturilor subţiri amorfe constă în condensarea atomilor direct în punctele unde au ajuns la suprafaţa suportului condensor. Evident, pentru aceasta este necesar ca viteza de evaporare să nu fie prea mare, iar temperatura suportului trebuie să fie scăzută astfel încît mobilitatea atomilor adsorbiţi la suprafaţă să fie foarte mică. Uneori, pentru a micşora mobilitatea atomilor adsorbiţi, condensarea se realizează în atmosferă de gaz rar.

Legătura chimică poate influenţa considerabil procesul de formare a straturilor subţiri amorfe. De exemplu, pentru cristalele covalente, numărul de coordinaţie Z (pentru germaniu, $Z=4$) este mai mic decît al metalelor. Prin urmare, atomii condensaţi la întîmplare trebuie să se deplaseze la distanţe mult mai mari pentru a forma o structură cristalină. Coeficientul de împachetare a metalelor cît şi numărul de coordinaţie sînt mai mari (de exemplu, pentru Al, Fe, Ag, Pb etc. avem coeficientul de împachetare egal cu 74,04%, iar $Z=12$) şi din aceste motive, numărul de vecini de ordinul întîi al fiecărui atom din cristal nu diferă prea mult de numărul vecinilor din faza condensată pe suport. În plus, energiile de adsorbţie şi desorbţie a atomilor de metal sînt mai mici decît în cazul substanţelor covalente. Datorită acestui fapt, atomii metalelor au mobilităţi mult mai mari pe suprafaţa suportului condensor şi deci cristalizarea va fi mult uşurată.

Condiţiile necesare pentru obţinerea straturilor subţiri amorfe, aşa cum sînt prezentate mai sus, au un caracter cu totul calitativ şi nu pot fi precizate cantitativ. Structura amorfă a straturilor subţiri este influenţată de mulţi parametri fizico-chimici şi numai aşa se poate explica de ce rezultatele experimentale diferă de la un autor la altul.

Uneori, pentru a stabili un criteriu de formare a structurilor amorfe, se introduce *factorul de suprarăcire*, definit prin relaţia :

$$S_R = \frac{T_t - T_S}{T_t} \qquad \text{(VIII.1)}$$

unde T_t este temperatura de topire a substanţei, iar T_S este temperatura suportului condensor. De exemplu, carbonul condensează sub formă de straturi

subţiri amorfe dacă $S_R=0{,}92$, în timp ce pentru metalele cu temperatura de topire $T_t=1\,500$ K, cînd factorul de suprarăcire este $S_R\simeq 0{,}8$, straturile care se obţin prin condensare au o structură policristalină. Pentru a obţine straturi subţiri amorfe, este necesar ca $S_R\simeq 0{,}9$, lucru care se poate realiza printr-o răcire controlată a suportului condensor.

Prin introducerea noţiunii de stabilitate termică a fazei amorfe, în [6] se încearcă o clasificare a substanţelor. În acest scop, *stabilitatea termică a straturilor subţiri amorfe* este definită prin relaţia :

$$S_T=\frac{\theta}{T_t} \qquad \text{(VIII.2)}$$

unde θ este temperatura suportului condensor, mai sus de care nu se pot obţine structuri amorfe, iar T_t este temperatura de topire a materialului respectiv. O astfel de clasificare nu este utilă întotdeauna şi prezintă o serie de contradicţii interne. Stabilitatea fazei amorfe depinde de mulţi factori care pot varia de la o substanţă la alta şi care sînt greu de controlat. De exemplu, din multe observaţii experimentale s-a constatat că viteza de formare a germenilor la suprafaţa suportului condensor poate influenţa considerabil structura straturilor subţiri. Cu cît viteza de evaporare este mai mare, cu atît este mai mare şi viteza de formare a germenilor, iar straturile subţiri care se obţin au o structură mai apropiată de starea amorfă.

8.2.2. OBŢINEREA SEMICONDUCTORILOR STICLOŞI

Atît natura cît şi particularităţile specifice stării sticloase pot fi înţelese dacă urmărim modificarea mărimilor termodinamice în procesul de solidificare a topiturii. În figura VIII.1 este prezentată variaţia entalpiei în cazul topiturii cu coeficient de viscozitate mic, care cristalizează normal (curba $ABCD$). Ramura AB a dependenţei $H=f(T)$ corespunde fazei lichide, iar CD – fazei solide. Discontinuitatea BC corespunde variaţiei entalpiei ΔH în procesul izotermic de trecere din fază lichidă în fază cristalină.

Variaţia entalpiei $H=f(T)$ în cazul formării stării sticloase este reprezentată prin curba $ABEG$. Această dependenţă, specifică sticlelor, se caracterizează prin absenţa saltului de entalpie la temperatura de cristalizare, T_S. Solidificarea sticlei are loc în intervalul de temperatură T_S-T_f, unde entalpia scade lent odată cu scăderea temperaturii. După atingerea temperaturii de solidificare a sticlei, T_f, panta dreptei $H=f(T)$ se modifică, iar segmentul EG corespunde variaţiei entalpiei la răcirea sticlei. Prin urmare, pentru sistemele sticloase este specifică particularitatea că solidificarea se realizează într-un interval de temperaturi, (T_S-T_f). Această comportare este asemănătoare cu cea care se observă la cristalizarea soluţiilor solide omogene. La temperatura de topire T_S, entalpia sticlei este mai mare cu ΔH (căldura de cristalizare) decît entalpia cristalului şi această diferenţă creşte în continuare, deoarece

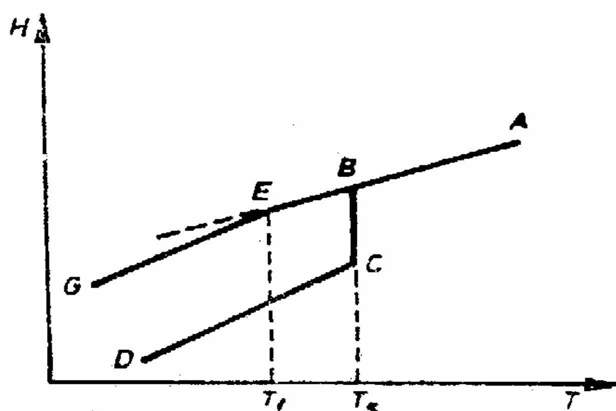


Fig. VIII.1. Dependenţa entalpiei de temperatură pentru substanţele cristaline (curba $ABCD$) şi sticloase (curba $ABEG$)

panta dependenței $H=f(T)$ în fază lichidă este mai mică decît în fază solidă sau sticloasă. Prin urmare, sticla este un sistem în fază metastabilă pentru care minimul energiei interne nu este caracteristic.

Posibilitatea formării sticlelor în sisteme simple sau complexe se poate corela cu unele particularități ale stării cristaline. Sînt cristale în care predomină două tipuri de legături chimice. În momentul cînd se topesc, se formează lichide vîscoase care împiedică apoi cristalizarea normală. De exemplu, pentru Se s-a găsit experimental că temperatura de topire ($T_t=220$ °C) corespunde ruperii legăturilor chimice de tip Van der Waals dintre lanțurile formate de atomii de seleniu, între care există legături chimice covalente puternice. Un al doilea punct de topire nu se mai observă, iar legăturile covalente între atomii de Se se păstrează și în faza gazoasă prin formarea de complecși moleculari (Se_7, Se_{12} etc.). Aceste particularități chimico-structurale ale Se sînt caracteristice pentru substanțele care pot forma sisteme sticloase.

Așa cum putem remarca din figura VIII.2, pozițiile elementelor din sistemul periodic care pot forma sticle coincid practic cu cele ale elementelor care au proprietăți semiconductoare. Elementele caracteristice C și N din grupele IV și respectiv V, împreună cu H din grupa I, sînt componentele de bază în polimerii organici, unde legătura chimică între atomi este în principal covalentă. Polimerii organici care nu conțin metale au, de regulă, proprietăți specifice dielectricilor.

I	II	III	IV	V	VI
H					
	Be	B	C	N	O
		Al	Si	P	S
		Ga	Ge	As	Se
		In	Sn	Sb	Te
		Tl	Pb	Bi	

······· 1
– – – 2
——— 3

Fig. VIII.2. Elementele sistemului periodic care intră în compoziția polimerilor organici (*1*) și a sticlelor oxidice (*2*) și chalcogenoide (*3*)

Borul, aluminiul, siliciul și fosforul formează sticle în combinație cu oxigenul. În acest caz, avem oxizi tipici ca SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, P_2O_5 care formează sticle cu legătură între atomi destul de puternică ($\simeq 100$ kcal/mol), fiind mai mult de 50% covalentă. Este cunoscut faptul că oxizii puri ai metalelor de tranziție sînt izolatori, iar cînd prezintă abateri de la stoechiometrie devin semiconductori; astfel cei bogați în metal sau oxigen devin semiconductori de tip *n* și respectiv, *p*.

Fosforul, siliciul și borul pot forma sticle și cu analogii oxigenului (S, Se, Te). Aceste sticle sînt instabile la umiditatea aerului. Higroscopicitatea lor crește după seria: P → Si → B → Al.

În sistemele binare cu compoziție stoechiometrică, formarea sticlelor este foarte mult îngreunată. Astfel, în sistemul germaniu-seleniu, se pot ușor obține sticle din aliajele cu compozițiile $GeSe_4$, $GeSe_{10}$, $GeSe_{20}$ etc., care sînt bogate în seleniu. Aliajul cu compoziția stoechiometrică $GeSe_2$ nu se poate obține sub formă de sticlă. Sticlele cu compoziție stoechiometrică au o stabilitate chimică și termică foarte bună. Sistemul sticlos As-Se se poate obține numai prin evaporarea termică în vid a compoziției stoechiometrice As_2Se_3. Dacă se evaporă AsSe, atunci acest compus se descompune conform ecuației:



$$3\ AsSe \rightarrow As_2Se_3 + As.$$

S-a constatat că dacă numărul componentelor în aliaj crește, atunci crește și capacitatea acestuia de a forma sticla. Cu cît este mai complicată compoziția aliajului, cu atît este mai variată așezarea spațială a unităților structurale și deci, și formarea fazelor cristaline. De exemplu, în sistemele chalcogenoide

ternare, există domenii destul de largi în care se pot forma sticle. În acest sens pot fi amintite sistemele : Ge-P-Se ; Ge-As-S ; Ge-As-Se ; As-S-Se ; P-As-Se. Legătura chimică între atomii elementelor care formează aceste sticle este practic covalentă. În figura VIII.3 sînt indicate regiunile de formare a stării sticloase în sistemele Ge-P-S, Ge-P-Se- și G-P-Te.

Pentru sinteza compușilor semiconductori sticloși sînt utilizate substanțe elementare cu un înalt grad de puritate. Regimul de sinteză diferă de la un compus la altul și depinde de o serie de factori ca : temperaturile de topire ale componentelor, tensiunile vaporilor etc. Dacă temperatura de sinteză nu este mai mare de 1 000 °C, atunci sinteza se poate realiza în fiole de cuarț vidate (10^{-5} torr). De exemplu, la aliajele de tipul As-Se, As-S, As-S-Se, As-S-Tl, As-Se-Tl, sinteza se poate realiza la temperatura de 700 °C, timp de 5—10 ore. În timpul sintezei, fiola trebuie agitată mecanic pentru a se realiza o bună omogenizare a compusului.

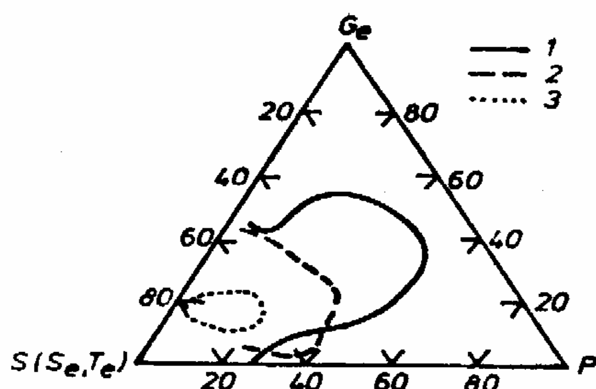


Fig. VIII.3. Regiunile de formare a sticlelor în sistemele P-Ge-S (1) P-Ge-Se (2) și P-Ge-Te (3) [7]

Aliajele sticloase care conțin Ge necesită o temperatură de sinteză mai ridicată (900—950 °C).

Regimul de răcire a aliajelor sticloase este foarte important și diferă de la un compus la altul. În principiu, se pot obține lingouri sticloase omogene printr-o suprarăcire rapidă a fazei lichide. În acest scop, fiola care se află la o temperatură mai mare decît temperatura T_m de topire a aliajului (fig. VIII.4) se introduce rapid într-un amestec de apă cu gheață. Astfel se procedează pentru obținerea multor semiconductori sticloși [8]. Dacă răcirea aliajului este rapidă, cinetica de cristalizare este foarte lentă și faza solidă care se obține are o structură amorfă. Această comportare se poate ilustra prin diagramele de transformare temperatură-timp ($T - T - T$), prezentate schematic în figura VIII.4. Cele două curbe în formă de C reprezintă locul geometric al punctelor pentru care cristalizarea este abia detectabilă (1% cristal) sau cînd cristalizarea este realizată aproape în întregime (99% cristal).

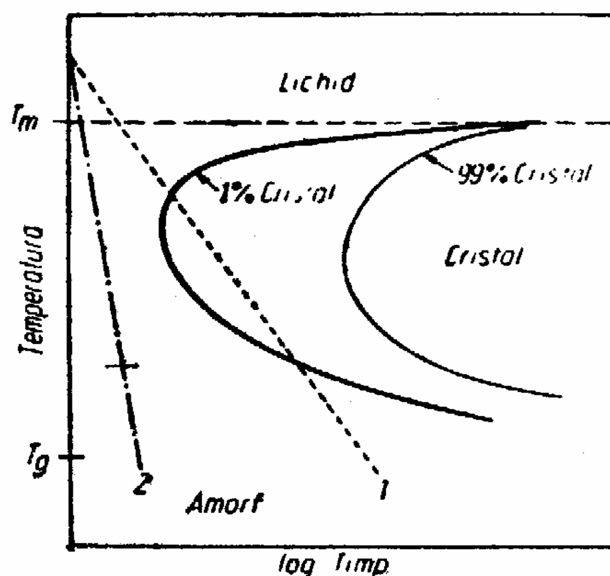


Fig. VIII.4. Reprezentarea schematică a diagramelor de transformare timp-temperatură (T-T-T) a unui aliaj necristalin. Dacă răcirea este lentă (dreapta 1), atunci faza solidă care se obține este parțial cristalizată, iar cînd răcirea este mai rapidă (reapta 2), faza solidă are o structură amorfă.

8.3. IMPORTANȚA ORDINII LOCALE ÎN CINETICA FENOMENELOR DE TRANSPORT LA SEMICONDUCTORII NECRISTALINI

Structura energetică a semiconductorilor cristalini s-a putut explica cu ajutorul mecanicii cuantice, în ipoteza că atomii (sau grupurile de atomi) care formează starea condensată se află în nodurile unei rețele cristaline. Prin urmare, teoria clasică a solidului este dezvoltată în ipoteza că ordinea la distanță se păstrează. Rezultatele obținute au permis nu numai explicarea unor proprietăți optice și electrice ale solidului, ci sînt utilizate și pentru înțelegerea și construirea multor tipuri de dispozitive electronice. De exemplu, gruparea stărilor energetice ale electronilor în zone energetice despărțite prin intervale energetice interzise este o consecință directă a simetriei cristalelor.

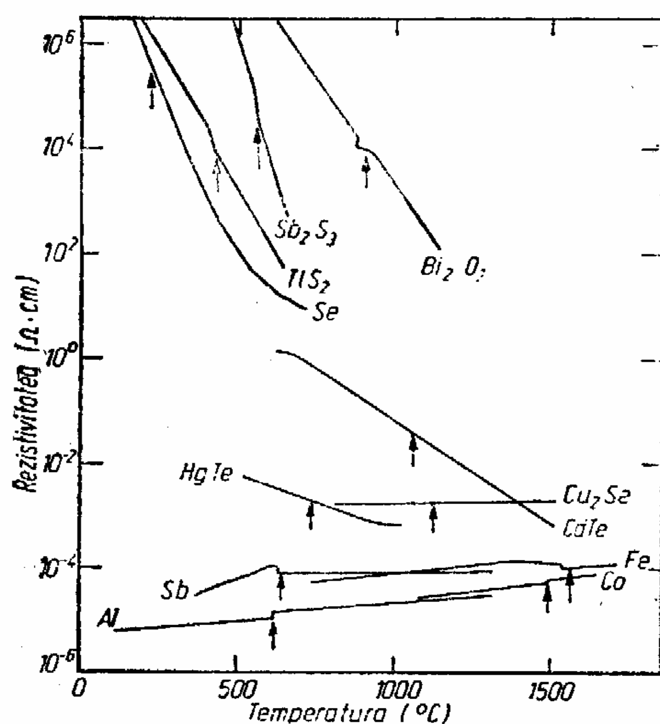


Fig. VIII.5. Dependența rezistivității de temperatură pentru diferite materiale atît în fază cristalină cît și în fază lichidă. Punctele de topire ale fiecărui material sînt indicate printr-o săgeată.

Ce se întîmplă cu zonele de energie cînd un corp trece din faza cristalină în faza amorfă? Dacă ordinea la distanță joacă un rol esențial în fenomenele de transport, atunci trecerea din faza cristalină în faza amorfă ar trebui să determine modificări drastice ale parametrilor electrici, de exemplu, a conducției electrice.

În figura VIII.5 este prezentată dependența rezistivității de temperatură pentru diferite materiale (metale sau semiconductori) într-un domeniu mare de temperaturi, iar punctele de trecere din faza cristalină (cu ordine la distanță) în faza lichidă (fără ordine la distanță) sînt marcate prin săgeți. În primul rînd, observăm că rezistivitatea nu se modifică esențial odată cu modificarea ordinii la distanță. În al doilea rînd, remarcăm că energia de activare a conducției la o serie de semiconductori, de exemplu, Se, CdTe, HgTe, rămîne aceeași prin trecerea de la faza cristalină la cea lichidă. Aceste rezultate subliniază faptul că periodicitatea rețelei cristaline, și deci simetria cristalului, nu este esențială în determinarea proprietăților electrice ale materialelor.

Unele materiale semiconductoare cristaline, atunci cînd trec în starea lichidă, au proprietăți specifice metalelor. În această categorie intră, de exemplu, Ge, Si, AlSb, GaSb, InAs și InSb. În figura VIII.6 este prezentată dependența de temperatură a densității, conducției electrice, forței termoelectromotoare și a susceptibilității magnetice pentru Ge. Observăm că la trecerea din faza cristalină în faza lichidă, volumul scade cu cîteva procente, iar parametrii electrici ai Ge se comportă cu creșterea temperaturii, la fel ca în cazul metalelor. Măsurătorile de efect Hall au arătat că mobilitatea electronilor scade cu aproape trei ordine de mărime în punctul de topire, atingînd valoarea

0,5 $cm^2/V \cdot s$, iar concentraţia electronilor creşte cu aproape patru ordine de mărime, pînă la valoarea $1,2 \cdot 10^{23}$ cm^{-3}, adică revin cîte trei electroni la fiecare atom.

Din cele prezentate mai sus rezultă că ordinea locală joacă un rol important în determinarea proprietăţilor electrice şi optice ale solidelor. Încă din 1951, I o f f e [10] a atras atenţia asupra faptului că proprietăţile de transport

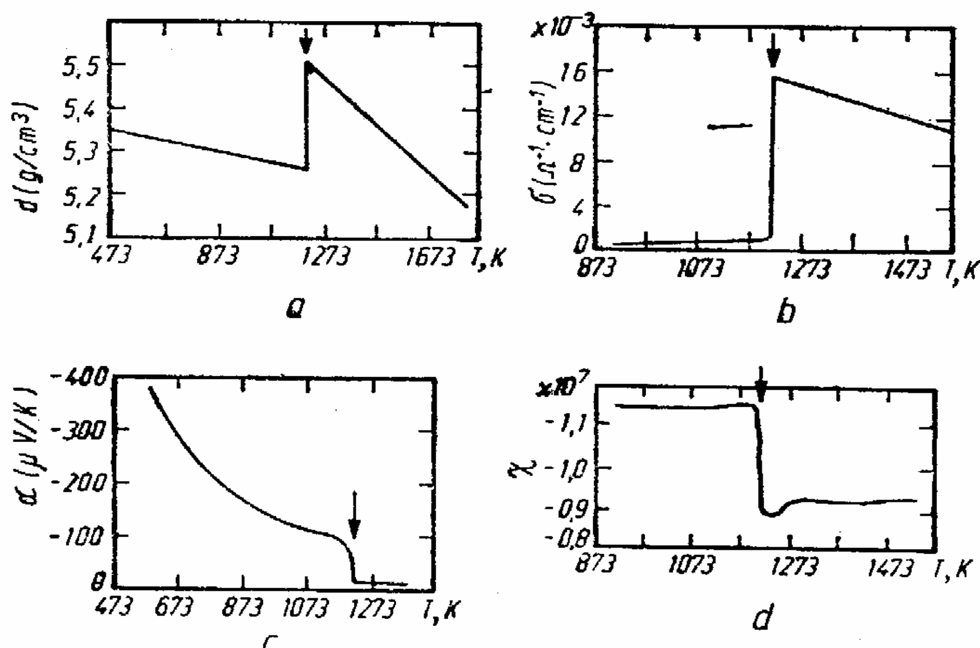


Fig. VIII.6. Influenţa temperaturii asupra densităţii (*a*), conducţiei electrice (*b*), forţei termoelectromotoare (*c*) şi a susceptibilităţii magnetice (*d*) a Ge în vecinătatea punctului de topire [9]

ale semiconductorilor sînt în principal determinate de caracterul interacţiunii unui atom cu vecinii cei mai apropiaţi şi mai puţin, de natura ordinii la distanţă.

Analiza cuantică a fenomenelor de transport în semiconductorii cu mobilitate mică şi în special, în semiconductorii necristalini, întîmpină o serie de dificultăţi. Noţiunea de electron liber cu masa efectivă m^*, în acest caz, nu mai are sens. De asemenea, o serie de noţiuni, ca viteza medie termică $\bar{v}$ sau cvasiimpulsul purtătorilor de sarcină $p = \hbar k = 2\pi\, \hbar/\lambda$, nu mai pot fi utilizate pentru descrierea fenomenelor cinetice în semiconductorii necristalini.

Parametrii fizici ai semiconductorilor pot varia între limite destul de largi : conducţia electrică variază între 10^4 şi 10^{-10} $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$; concentraţia purtătorilor de sarcină variază între 10^{10} pînă la 10^{21} cm^{-3}; mobilitatea poate varia între 10^{-3} şi 10^5 $cm^2/V \cdot s$. Chiar în cazul semiconductorilor cristalini, numărul acelora care au mobilităţi mai mari de 100 $cm^2/V \cdot s$ este restrîns (în jur de 30), în timp ce numărul acelora cu mobilităţi mici, de exemplu Se, B, Ga_2Se_3, Ga_2Te_3, In_2Se_3, In_2,Te_3 etc. este mult mai mare. În grupa semiconductorilor cu mobilitate mică intră şi semiconductorii necristalini. De exemplu, la temperatura camerei, pentru Se amorf, mobilitatea de drift a golurilor este $\mu_p = 0,14$ $cm^2/V \cdot s$, iar cea a electronilor, $\mu_n = 0,005$ $cm^2/V \cdot s$. În plus, rezultatele experimentale arată că atît la semiconductorii necristalini cît şi în cazul

celor cristalini dar cu mobilitate mică, mobilitățile purtătorilor de sarcină depind exponențial de temperatură. De exemplu, pentru Se amorf, mobilitățile sînt descrise de relațiile :

$$\mu_p = \mu_{p0} \exp\left(-\frac{0,14}{kT}\right); \quad \mu_n = \mu_{n0} \exp\left(-\frac{0,28}{kT}\right) \qquad \text{(VIII.3)}$$

unde energiile de activare ale mobilităților sînt exprimate în eV.

Dacă drumul liber mijlociu $\bar{l}$ al purtătorilor de sarcină se exprimă în cm, iar mobilitatea μ în $cm^2/V \cdot s$, atunci se poate arăta că la temperatura camerei, avem următoarea relație [10] :

$$\bar{l} \simeq 10^{-8} \sqrt{\frac{m^*}{m_0}} \cdot \mu \qquad \text{(VIII.4)}$$

unde m^* este masa efectivă a purtătorilor de sarcină, iar m_0 este masa electronului liber. Să comparăm drumul liber mijlociu $\bar{l}$ cu distanțele interatomice a și cu lungimile de undă $\lambda \simeq 7 \cdot 10^{-7}$ cm asociate electronilor și golurilor libere care se mișcă cu viteza medie termică corespunzătoare temperaturii camerei. Dacă presupunem că $(m^*/m_0) = (1/4)$, atunci pentru $\mu < 10^2$ $cm^2/V \cdot s$ obținem $\bar{l} < \lambda$, iar pentru $\mu < 5$ $cm^2/V \cdot s$ obținem $\bar{l} < a$. Deoarece electronii sau golurile se mișcă liber numai pe distanța $\bar{l}$, rezultă că pentru toți semiconductorii cu $\mu < 10^2$ $cm^2/V \cdot s$, noțiunea de viteză a purtătorilor de sarcină își pierde semnificația.

Existența mobilităților mici ($\mu < 10^2$ $cm^2/V \cdot s$) în multe materiale semiconductoare (cristaline sau amorfe) conduce la o serie de particularități care pun sub semnul întrebării teoria cuantică a solidului cu structură cristalină :

— în semiconductorii cristalini, sticloși sau amorfi, cu mobilitate mică ($\mu < 10^2 cm^2/V \cdot s$), noțiunea de cvasiimpuls este lipsită de sens ;

— deplasarea purtătorilor de sarcină în zona de conducție nu mai constă din sumarea drumurilor libere mijlocii. În acest caz, purtătorii de sarcină se deplasează prin salturi de la un atom la altul. Probabilitatea de salt este puternic afectată de oscilațiile termice. Care este mecanismul de conducție cînd $\bar{l} < a$? În acest caz, purtătorii de sarcină participă la actul conducției electrice prin salturi elementare de la un atom la altul. Dacă bariera potențială pe care trebuie să o depășească purtătorii de sarcină cînd trec de la un vecin la altul este ΔU, atunci probabilitatea de salt este dată de :

$$P \sim \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right). \qquad \text{(VIII.5)}$$

Avînd în vedere că mobilitatea este proporțională cu numărul de salturi în unitatea de timp, putem scrie relația :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right); \qquad \text{(VIII.6)}$$

— în cinetica fenomenelor de transport a semiconductorilor cu mobilitate mică, oscilațiile termice joacă un rol important și nu mai pot fi socotite drept perturbații slabe. La acești semiconductori, oscilațiile termice influențează procesele electronice care au loc între doi atomi vecini (saltul electronilor). Din aceste motive, se observă o dependență puternică a mobilității purtătorilor de sarcină de temperatură. Prin urmare, teoria obișnuită a semiconductorilor cristalini, care consideră oscilațiile termice ca perturbații slabe ale

periodicităţii reţelei cristaline, iar purtătorii de sarcină ca fiind „liberi" şi avînd o masă efectivă m^*, nu mai este aplicabilă la semiconductorii cu mobilitate şi în special, la semiconductorii necristalini.

Teoria zonelor energetice cît şi a fenomenelor cinetice în semiconductori trebuie să plece de la principii mai generale astfel încît să poată explica procesele fizice nu numai în semiconductorii cu purtători de sarcină „liberi", ci şi în corpurile solide cu structură amorfă unde purtătorii de sarcină nu mai pot fi consideraţi „liberi". În înţelegerea proceselor cinetice care au loc în semiconductorii cu mobilitate mică, un rol important îl joacă ordinea locală.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Non-Crystalline Solids*. Editor V.D. Fréchette. New York—London, 1960.
[2] R. Grigorovici. *Structure of Amorphous Semiconductors*. În : *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Editor J. Tauc, Plenum Press, London—New York, 1974.
[3] V.P. Zaharov, V.S. Gherasimenko. *Strukturnie osobennosti poluprovodnikov v amorfnom sostoianii*. Izd. Naukova Dumka, Kiev, 1976.
[4] D. Weaire. Contemp. Phys. **17**, 1976, p. 173.
[5] R. Roy. J. Non-Cryst. Solids. **3**, 1970, p. 33.
[6] K.H. Behrndt. J. Vac. Sci. and Technol. **7**, 1970. p. 385.
[7] A.R. Hilton, C.E. Jones, M. Brau. Physics and Chemistry of Glass. **7**, 1966, p. 105.
[8] D.D. Thornburg. Journal of Electronic Materials. **2**, 1973, p. 495.
[9] V.M. Glazov, S.N. Chizhevskaya, N.N. Glagoleva. *Liquid Semiconductors*. Plenum, New York, 1969.
10] A.F. Ioffe, A.R. Regel. Progr. Semiconductors. **4**, 1960, p. 239.

CAPITOLUL IX

EPITAXIA

Prin *epitaxie* se înțelege procesul fizico-chimic de creştere a unui strat monocristalin pe un suport orientat. Termenul de epitaxie provine de la cuvintele greceşti επι (epi) care înseamnă *pe* şi ταξιζ (taxis) care înseamnă *aranjare*. În esență, procesul de epitaxie constă în transportul atomilor dintr-o fază solidă, lichidă sau gazoasă la suprafaţa unui suport monocristalin și în ocuparea unor poziții ordonate în urma difuziei la suprafaţă astfel încît stratul monocristalin care creşte să continue structura cristalină a substratului.

Utilizarea creşterii epitaxiale a însemnat un pas important în tehnologia planară şi în special, în tehnologia circuitelor integrate. Creșterea straturilor epitaxiale de semiconductori a făcut posibilă eliminarea unor procese de difuzie care necesitau un interval de timp mare, iar calitatea straturilor epitaxiale de multe ori este mai bună decît cea a straturilor difuzate. În ultimul timp, tehnologia creşterilor epitaxiale a cunoscut o deosebită dezvoltare, deoarece oferă o serie de posibilităţi noi atît în electronica discretă cît și în construirea circuitelor integrate.

9.1. OBSERVAŢII GENERALE

În funcţie de modul cum se realizează transportul de la sursă la substratul pe care creşte stratul semiconductor monocristalin, procesele de creștere epitaxială se împart în *directe* și *indirecte*.

9.1.1. PROCESE DIRECTE DE CREŞTERE EPITAXIALĂ

Procesele *directe* de creştere epitaxială se caracterizează prin aceea că atomii (sau moleculele) materialului semiconductor sînt transportaţi de la sursă la suportul de cristalizare fără a mai trece prin reacţii chimice intermediare. Din această grupă fac parte creşterile epitaxiale prin evaporare termică, pulverizare catodică şi sublimare. Prin unul din aceste trei procedee de transport, atomii semiconductorului vin la suprafaţa suportului monocristalin, unde în urma migrării și în anumite condiţii de presiune şi temperatură, se pot reuni și forma germeni bidimensionali stabili. Datorită oscilațiilor termice ale atomilor substratului, o parte din atomii semiconductorului vor fi reevaporaţi. Probabilitatea de formare a germenilor bidimensionali este proporțională cu concentraţia N a atomilor de semiconductor în fază gazoasă şi este cu atît mai

mare cu cît energia liberă ΔG_g de formare a germenilor stabili este mai mică, adică

$$R_n \simeq N \exp\left(-\frac{\Delta G_g}{kT_s}\right) \qquad \text{(IX.1)}$$

unde T_s este temperatura substratului, iar k este constanta lui Boltzmann. Dacă R_n este mare, atunci la suprafaţa suportului se formează mulţi germeni bidimensionali, fapt care facilitează obţinerea unui strat epitaxial cu o structură cristalină fără defecte structurale. Aşa cum se observă din (IX.1), R_n are valori mari cînd concentraţia N a atomilor de semiconductor în fază gazoasă este mare sau cînd temperatura substratului este mare. Stratul epitaxial creşte în planul substratului. Dacă suportul şi stratul epitaxial sînt din acelaşi material, atunci vom avea un proces de creştere *izoepitaxială*, iar în caz contrar (materiale diferite), procesul de creştere se numeşte *heteroepitaxial*.

9.1.2. CREŞTEREA EPITAXIALĂ INDIRECTĂ

Acest proces de creştere epitaxială se caracterizează prin faptul că atomii semiconductorului ajung la suprafaţa substratului sub formă de compuşi chimici care mai apoi se disociază. O creştere epitaxială indirectă poate fi analizată în mai multe etape :

— transportul la suprafaţa suportului a substanţelor care urmează să intre în reacţie chimică ;

— adsorbţia la suprafaţă ;

— reacţia sau reacţiile chimice la suprafaţa suportului ;

— desorbţia atomilor sau moleculelor care formează produsele secundare ale reacţiilor ;

— transportul produselor secundare în fluxul general ;

— fixarea atomilor în nodurile sau treptele stratului semiconductor care creşte ;

— disiparea căldurii latente de cristalizare şi a căldurii rezultate în urma reacţiilor chimice.

9.1.3. EPITAXIA LICHIDĂ

Epitaxia lichidă face parte din grupa proceselor de creştere epitaxială directă şi în ultimul timp, a cunoscut o dezvoltare deosebită. Procesele fizice care au loc în creşterea epitaxială din fază lichidă se aseamănă mult cu cele care au loc în cinetica cristalizării din topitură. În epitaxia lichidă, cristalizarea stratului semiconductor se realizează din topituri-soluţii, unde materialul semiconductor din care creşte stratul este dizolvat într-un metal cu punct de topire coborît.

Această metodă de creştere epitaxială este utilizată cu succes pentru obţinerea homo- şi heterojoncţiunilor pe baza compuşilor semiconductori $A^{III} B^{IV}$. Epitaxia lichidă este mai puţin utilizată în cazul unor semiconductori elementari, ca Ge şi Si, deoarece toate metalele cu punct de topire coborît (Ga, In, Pb, Sn etc.) sînt active din punct de vedere electric şi nu cresc straturi monocristaline de semiconductori cu concentraţii mici de impurităţi.

9.1.4. HETEROEPITAXIA

În cazul creşterii heteroepitaxiale, foarte importantă este alegerea substratului şi a materialului semiconductor ce urmează a fi crescut. Parametrii fizici ai materialelor semiconductoare utilizate pentru realizarea diferitelor tipuri de dispozitive prin creşteri epitaxiale sînt prezentaţi în tabelul IX.1. Aşa cum se poate observa din acest tabel, pentru perechea de materiale Si şi Ge, constanta reţelei cristaline a Ge este mai mare decît a Si cu aproximativ 4%.

Tabelul IX.1

Semiconductorul	Constanta reţelei, Å	Zona interzisă E_g (300 K), eV	Constanta dielectrică relativă, ε_r	Afinitatea electronică χ, eV	Coeficientul dilatării termice $\chi_T \cdot 10^{-6}$, °C^{-1}
Si	5,431	1,11	12,0	4,01	2,33
Ge	5,658	0,66	16,0	4,13	5,75
AlAs	5,661	2,15	10,1	3,5	5,2
AlSb	6,136	1,6	10,3	3,65	3,7
GaP	5,451	2,25	8,4	4,3	5,3
GaAs	5,654	1,43	11,5	4,07	5,8
GaSb	6,095	0,68	14,8	4,06	6,9
InP	5,869	1,27	12,1	4,38	4,5
InAs	6,059	0,36	12,5	4,9	4,5
InSb	6,479	0,17	15,9	4,59	4,9
ZnS	3,814	3,58	8,3	3,9	6,4
ZnSe	5,667	2,67	9,1	4,09	7,0
ZnTe	6,103	2,26	10,1	3,5	8,2
CdS	4,137	2,42	9,5	4,5	4,0
CdSe	4,298	1,7	9,6	4,95	4,8
CdTe	6,477	1,44	9,6	4,28	5,0
SiC	3,082	2,75—3,1	10,2	—	5,7
PbTe	6,52	0,29	17,5	—	—

Din acest motiv, la interfaţa dintre Ge şi Si pot apare defecte structurale sau legături chimice nesatisfăcute, cu o densitate de ordinul a 10^{14} cm^{-2}. Nivelele energetice create de aceste defecte pot influenţa considerabil parametrii electrici şi optici ai dispozitivelor pe bază de heterojoncţiuni.

Prin urmare, pentru ca stratul semiconductor crescut prin epitaxie să corespundă parametrilor de utilizare a dispozitivelor, este necesar ca cele două cristale să aibă o structură de reţea identică sau cel puţin asemănătoare şi valori cît mai apropiate atît ale constantelor de reţea cît şi ale coeficienţilor de dilatare termică. În general, se consideră că dacă constantele de reţea nu diferă mai mult de 1%, iar densitatea de stări la interfaţa dintre cei doi semiconductori este mai mică sau cel mult egală cu 10^{13} cm^{-2}, atunci heterojoncţiunea este bună. Fenomenele de injecţie care joacă un rol important în funcţionarea dispozitivelor nu sînt esenţial afectate de stările de interfaţă. În caz contrar, pot avea loc o serie de fenomene ca recombinarea intensă a purtătorilor de sarcină de neechilibru sau curbarea zonelor energetice în regiunea de interfaţă a celor doi semiconductori care formează heterojoncţiunea.

Din tabelul IX.1 observăm că multe perechi de materiale semiconductoare au constante de reţea care nu se deosebesc mai mult de 1%. La aceste materiale mai pot fi adăugate heterojoncţiunile realizate pe bază de compuşi ternari ca, de exemplu, $Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$ sau $ZnSe_xTe_{1-x}$.

9.2. EPITAXIA PRIN EVAPORARE ŞI CONDENSARE ÎN VID

Această metodă pentru creşterea straturilor epitaxiale poate fi analizată în trei etape distincte, în funcţie de procesele fizice care au loc : evaporarea, transportul substanţei evaporate pînă la substrat şi condensarea [1—7].

9.2.1. EVAPORAREA

Materialul necesar pentru a fi evaporat este încălzit într-un evaporator care se află într-o incintă vidată. Atomii sau moleculele care au energie cinetică suficientă pentru a învinge energia de legătură părăsesc suprafaţa fazei lichide sau solide (în cazul sublimării). Numărul de molecule care se evaporă în unitatea de timp şi de pe unitatea de suprafaţă poartă denumirea de *viteză de evaporare* şi se poate scrie ca fiind dat de :

$$V_e = \frac{1}{4} n\bar{v} \qquad \text{(IX.2)}$$

unde n este concentraţia moleculelor gazului, iar $\bar{v}$ este viteza medie care se poate exprima în funcţie de temperatura T şi de masa m a moleculei prin relaţia :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\,. \qquad \text{(IX.3)}$$

Din formulele (IX.2) şi (IX.3) şi ţinînd seama de legea gazelor perfecte,

$$p = nkT, \qquad \text{(IX.4)}$$

se obţine următoarea formulă pentru viteza de evaporare

$$V_e = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}\,. \qquad \text{(IX.5)}$$

În cazul cînd evaporarea are loc într-un sistem închis, se stabileşte un echilibru dinamic între evaporare şi condensare căruia îi corespunde o presiune p de echilibru a vaporilor. Pentru a găsi această presiune, folosim legea lui Clausius-Clapeyron,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{sg}}{T(v_g - v_s)}, \qquad \text{(IX.6)}$$

unde v_g şi v_s sînt volumele molare ale gazului şi substanţei din evaporator, iar Q_{sg} este cantitatea de căldură necesară pentru a trece un mol din faza lichidă în faza gazoasă. Presupunînd că $v_s \ll v_g$ şi că Q_{sg} nu depinde de temperatură şi considerînd $v_g - v_s = (RT/p)$, din (IX.6) obţinem imediat :

$$p = A \exp\left(-\frac{Q_{sg}}{RT}\right) \qquad \text{(IX.7)}$$

unde A este o constantă care depinde slab de temperatură. Introducînd (7) în (5), pentru viteza de evaporare obţinem :

$$V_e = \frac{A}{(2\pi mkT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{Q_{sg}}{kT}\right). \qquad \text{(IX.8)}$$

Pentru a exprima viteza de evaporare în unități de masă ($kg/m^2 \cdot s$) trebuie înmulțit V_e cu masa unei molecule

$$V_{em}=V_e \cdot m = V_e \cdot \frac{M}{N_A} \tag{IX.9}$$

unde M este masa moleculei exprimată în kmoli, iar $N_A=6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule/mol.

De obicei, se consideră că evaporarea are loc la o temperatură pentru care se obține o presiune a vaporilor $p=10^{-2}$ mmHg și deci, din (IX.5) și (IX.9), după înlocuirea constantelor, pentru viteza de evaporare exprimată în ($kg/m^2 \cdot s$) se obține :

$$V_{em}=5{,}8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \tag{IX.10}$$

unde masa moleculei M este exprimată în kmoli, iar temperatura T în K. În tabelul IX.2 sînt date vitezele de evaporare pentru temperaturile corespunzătoare presiunii vaporilor de 10^{-2} mmHg. Pentru Cd, Mg, Si și Zn sînt date temperaturile de sublimare.

Tabelul IX.2

Substanța	T, °C	$V_{em} \cdot 10^{-3}$, $kg/m^2 \cdot s$	Substanța	T, °C	$V_{em} \cdot 10^{-3}$, $kg/m^2 \cdot s$
Al	996	0,85	Cu	1 273	1,18
B	1 365	4,75	Mo	2 533	1,05
Bi	698	2,7	As	280	2,1
W	3 309	1,45	Ni	1 510	1,06
Ga	1 093	1,32	Sn	1 189	1,65
Ge	1 251	1,27	Pd	1 566	1,4
Fe	1 447	1,02	Pt	2 090	1,68
Au	1 465	1,95	Pb	718	1,65
In	952	1,8	Ag	1 047	1,67
Cd	264	2,65	Sb	678	2,95
Si	1 342	0,77	Ta	3 070	1,35
Mg	443	1,08	Ti	1 546	0,95
Mn	980	1,22	Zn	343	1,9

9.2.2. TRANSPORTUL ÎNTRE EVAPORATOR ȘI CONDENSOR

Moleculele care se evaporă părăsesc suprafața evaporatorului cu viteza medie $\bar{v}$ dată de formula (IX.3). Drumul liber mijlociu $\bar{\lambda}$ se poate exprima ca raportul între viteza medie $\bar{v}$ și numărul de ciocniri ale unei m lecule cu celelalte molecule, $Z=\pi\sqrt{2}\,n\sigma_m^2\,\bar{v}$. Prin urmare

$$\bar{\lambda}=\frac{\bar{v}}{Z}=\frac{1}{\pi\sqrt{2}\,n\sigma_m^2}=\frac{kT}{\pi\sqrt{2}\,\sigma_m^2\,p} \tag{IX.11}$$

unde σ_m este diametrul efectiv al moleculei, iar p este presiunea gazului. Avînd în vedere că pentru aer, $\sigma_m=3{,}7 \cdot 10^{-10}$ m, atunci pentru $p=10^{-4}$ mmHg avem $\bar{\lambda}=47$ cm, iar pentru $p=10^{-6}$ mmHg, găsim $\bar{\lambda}=47$ m. Din aceste eva-

luări numerice simple rezultă că într-o incintă cu un vid relativ bun ($10^{-4}\div$ $\div 10^{-6}$ mmHg), fasciculul molecular este linear, adică moleculele se mişcă de la evaporator la substrat fără ciocniri. Pentru astfel de fascicule sînt satisfăcute *legile lui Knudsen :*

— intensitatea fasciculului, sub unghiul θ faţă de normala la suprafaţa care emite, este proporţională cu cos θ ;

— numărul de atomi care cad în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafaţă a substratului este invers proporţional cu pătratul distanţei de la sursă la substrat.

Aceste legi arată că forma evaporatorului şi poziţia substratului pot influenţa considerabil distribuirea condensatului pe suprafaţa suportului.

9.2.3. CINETICA CONDENSĂRII

O altă problemă importantă în creşterea straturilor subţiri prin evaporare termică în vid este *cinetica formării stratului pe suport.*

Suprafaţa oricărui suport se caracterizează printr-un anumit relief potenţial. Un atom sau o moleculă care au ajuns pe suprafaţa suportului, pentru a trece într-o poziţie învecinată trebuie să depăşească bariera de potenţial U_s, iar pentru a părăsi suprafaţa substratului (fenomenul de reevaporare) trebuie să treacă peste bariera de potenţial U_e (fig. IX.1). Atomii veniţi la suprafaţa suportului vor difuza pe suprafaţă. Mobilitatea atomilor la suprafaţă va depinde de energia de activare a difuziei U_s, de temperatura suportului şi de natura şi gradul de curăţenie a suprafeţei. Atomii pot primi suficientă energie de la oscilaţiile termice ale suportului, fie pentru a suferi fenomenul de reevaporare, fie pentru a întîlni un alt atom cu care formează un complex bidimensional. În primul caz, se poate introduce timpul de viaţă τ_1 (timpul cît stă atomul adsorbit pe suprafaţa suportului), iar în al doilea caz — timpul de viaţă τ_2 (timpul cît coexistă complexul bidimensional). La complexul biatomic se pot alătura şi alţi atomi, transformîndu-se într-un germene bidimensional cu mulţi atomi. Din acest germene, atomii se evaporă mai greu, deoarece pe lîngă forţele de tensiune superficială trebuie să învingă şi forţele care asigură legăturile chimice. Dacă dimensiunile complexului atomic cresc, atunci mobilitatea lui la suprafaţă scade şi timpul de viaţă τ_2 creşte.

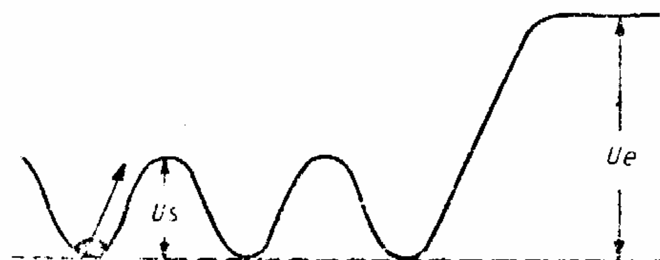


Fig. IX.1. Diagrama energetică pentru difuzia la suprafaţă cu energia de activare U_S şi energia de activare U_e pentru reevaporare

Procesele fizice descrise mai sus pot fi scrise sub formă compactă astfel :

— condensarea,

$$n_G \rightleftarrows n_S \; ; \qquad \text{(IX.12)}$$

— formarea germenilor,

$$2n_S \rightleftarrows n_{2S} \; ; \qquad \text{(IX.13)}$$

— creşterea şi disocierea germenilor,

$$n_S + n_{2S} \rightleftarrows n_{3S} \rightleftarrows n_G + n_{2S} \, ,$$

$$n_S + n_{xS} \rightleftarrows n_{(x+1)\,S} \, , \qquad \text{(IX.14)}$$

unde indicii G şi S se referă la faza gazoasă şi respectiv, la faza solidă pe suprafaţa suportului.

Evident, procesele fizice care au loc la suprafaţa suportului condensor pot fi mult mai complicate. De exemplu, pot avea loc reuniuni de germeni cu dimensiuni diferite sau poate avea loc creşterea germenilor deja formaţi prin adăugarea atomilor direct din faza gazoasă. Raţionamentele făcute au numai un caracter calitativ.

Pentru simplitate, ne vom limita numai la procesele fizice descrise de relaţiile (IX.12) şi (IX.13). Viteza de variaţie a concentraţiei globale n a atomilor la suprafaţă se poate scrie astfel :

$$\frac{dn}{dt}=V_e-\frac{n_S}{\tau_1}-\frac{n_{2S}}{\tau_2} \qquad \text{(IX.15)}$$

unde V_e reprezintă numărul de atomi care vin în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafaţă a suportului (IX.8). Neglijînd procesele de tipul (IX.14), putem scrie :

$$n=n_S+n_{2S}. \qquad \text{(IX.16)}$$

Introducînd n_S din (IX.16) în (IX.15) obţinem :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)=V_e+n_{2S}\left(\frac{1}{\tau_1}-\frac{1}{\tau_2}\right)-\frac{n}{\tau_1}. \qquad \text{(IX.17)}$$

Formarea germenelui n_{2S} presupune întîlnirea lui n_S cu n_S şi deci, într-o primă aproximaţie, am putea presupune :

$$n_{2S}=k_S n_S^2 \qquad \text{(IX.18)}$$

unde k_S este un coeficient de proporţionalitate. Presupunînd că $n_S \gg n_{2S}$, din (IX.16) şi (IX.18) deducem :

$$n_{2S}=k_S n^2. \qquad \text{(IX.19)}$$

Introducînd (IX.19) în (IX.17), putem scrie :

$$\frac{dn}{dt}=V_e-an+bn^2 \qquad \text{(IX.20)}$$

unde

$$a=\frac{1}{\tau_1} \quad \text{şi} \quad b=k_S\left(\frac{1}{\tau_1}-\frac{1}{\tau_2}\right). \qquad \text{(IX.21)}$$

Ecuaţia (IX.20) se mai poate transcrie astfel :

$$\frac{dn}{dt}=b\left(n-\frac{a}{2b}\right)^2+\left(V_e-\frac{a^2}{4b}\right). \qquad \text{(IX.22)}$$

Iniţial, cînd $n=0$, viteza de creştere a stratului subţire este dată de :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{t=0}=V_e. \qquad \text{(IX.23)}$$

Cînd n se apropie de valoarea $(a/2b)$, viteza de creştere este dată de :

$$\frac{dn}{dt}=V_e-\frac{a^2}{2b}. \qquad \text{(IX.24)}$$

Din ultima relaţie se observă că stratul poate creşte numai dacă

$$V_e > (a^2/4b). \qquad \text{(IX.25)}$$

Deoarece V_e depinde de temperatura sursei de evaporare [formula (IX.8)] rezultă că se pot obţine straturi groase pe suport numai începînd cu o anumită temperatură critică a evaporatorului, adică pentru o anumită *viteză critică de evaporare*, dată de

$$V_{ec} = \frac{a^2}{4b} = \frac{1}{4k_S \tau_1} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_2}\right)} . \qquad \text{(IX.26)}$$

Deoarece $\tau_1 < \tau_2$, rezultă

$$V_{ec} = \frac{1}{4k_S \tau_1} . \qquad \text{(IX.27)}$$

Durata de viaţă τ_1 în starea de adsorbţie la suprafaţă a atomilor se poate scrie ca fiind dată de *(ipoteza lui Frenkel) :*

$$\tau_1 = \nu_a^{-1} \exp\left(U_e/kT_S\right) \qquad \text{(IX.28)}$$

unde T_S este temperatura suportului condensor, iar ν_a este frecvenţa de oscilaţie în jurul poziţiei de echilibru a atomului adsorbit. Din (IX.27) şi (IX.28) obţinem imediat :

$$V_{ec} = \frac{\nu_a}{4k_S} \exp\left(-U_e/kT_S\right). \qquad \text{(IX.29)}$$

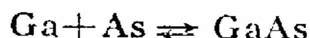
Comparînd formulele (IX.29) şi (IX.8) rezultă că formarea stratului subţire începe numai după ce este îndeplinit un anumit raport între tempe ratura evaporatorului şi temperatura suportului condensor.

9.2.4. PARTICULARITĂŢI ALE EVAPORĂRII COMPUŞILOR SEMICONDUCTORI

Evaporarea aliajelor sau a compuşilor semiconductori prezintă o serie de particularităţi. Pentru obţinerea straturilor subţiri cu o compoziţie stoechiometrică corespunzătoare sau cu o compoziţie chimică asemănătoare cu a materialului care se evaporă, de regulă, se utilizează *metoda evaporării forţate* (evaporarea se face la o temperatură mai ridicată şi în intervale scurte de timp). În acest caz, componenta mai volatilă părăseşte suprafaţa sursei de evaporare şi astfel devine posibilă evaporarea celui de-al doilea component, deoarece difuzia din volum nu reuşeşte să suplinească componenta volatilă de la suprafaţă. În acest scop, este larg utilizată metoda de evaporare discretă. Printr-un dispozitiv special, substanţa care urmează a fi evaporată (de exemplu, CdS, Cu_2S, ZnTe, InSb etc.) este lăsată să scadă în porţii egale pe evaporatorul încălzit, de unde se evaporă imediat.

Pentru obţinerea straturilor subţiri din compuşi semiconductori, mai este folosită fie metoda celor trei temperaturi, fie metoda vitezei constante de evaporare, propusă de **V e k s h y n s k i.**

În figura IX.2 este ilustrată *metoda celor trei temperaturi* (T_1 este temperatura suportului, iar T_2 și T_3 sînt temperaturile de evaporare ale celor două componente ale semiconductorului) pentru obținerea straturilor subțiri de GaAs. Temperatura suportului se alege în așa fel încît reacția



$$Ga + As \rightleftharpoons GaAs$$

să meargă în sensul formării GaAs. Temperaturile celor două evaporatoare se aleg în așa fel încît presiunea vaporilor de As să fie ceva mai mare decît presiunea vaporilor de Ga, adică pe unitatea de suprafață a suportului să vină în unitatea de timp un număr mai mare de atomi de As. Un avantaj al acestei metode constă în aceea că sinteza compusului se realizează odată cu formarea stratului subțire.

Un alt procedeu pentru obținerea straturilor din compuși semiconductori este *metoda vitezei constante de evaporare*. În figura IX.3 este prezentată schema acestei metode. Din două surse A și B, pe substratul *1* cad concomitent două fascicule moleculare. Stoechiometria stratului subțire se realizează pentru un anumit raport al intensității fasciculelor moleculare care, în funcție de natura componentelor A și B, se va obține într-o anumită regiune a substratului. Această metodă este larg utilizată pentru obținerea straturilor subțiri din compușii $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdSe, ZnTe etc.) sau din compușii $A^{III}B^{V}$ (InSb, AlSb, InAs etc.)

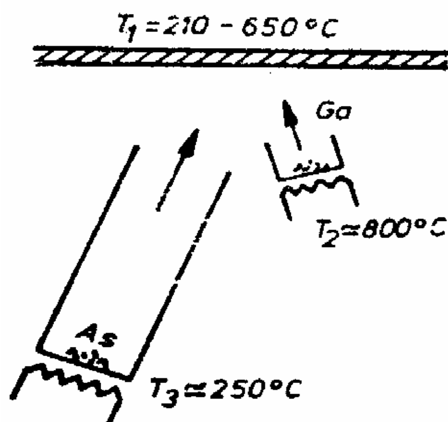


Fig. IX.2. Schema metodei celor trei temperaturi pentru obținerea straturilor subțiri de GaAs

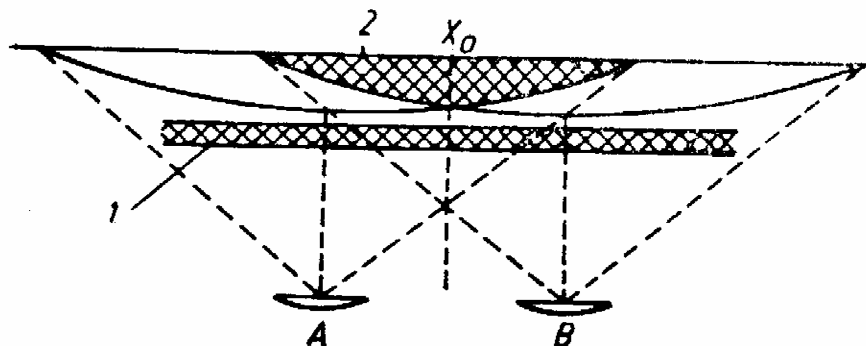


Fig. IX.3. Schema metodei cu viteză constantă de evaporare pentru obținerea straturilor subțiri din compuși semiconductori :

1 — substratul; *2* — regiunea sintezei; *A*, *B* — sursele de evaporare

Evaporarea termică în vid este larg utilizată în tehnologia circuitelor integrate pentru obținerea componentelor pasive și active [7, 8]. O tratare mai amplă a problemelor legate de fizica și tehnologia obținerii straturilor prin condensare în vid din faza gazoasă se poate găsi în lucrările [1—6].

9.3. CREȘTEREA EPITAXIALĂ DIN FAZĂ GAZOASĂ

Metodele de creștere epitaxială, după caracteristicile instalațiilor care sînt utilizate, pot fi grupate în două categorii :

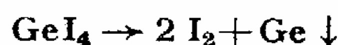
— metode în care sînt utilizate camere de reacție închise și,

— metode în care sînt utilizate camere de reacție deschise.

Creşterea epitaxială prin ambele procedee este o creştere epitaxială indirectă deoarece, aşa cum vom vedea în continuare, atomii semiconductorului ajung la suprafaţa substratului sub forma unui compus chimic în fază de vapori în care, după ce au loc reacţii chimice (de exemplu, o reacţie de disociere), atomii semiconductorului ocupă poziţii ordonate în nodurile reţelei cristaline, iar produsele reacţiilor chimice sînt fie îndepărtate (în metoda camerei de reacţie deschise), fie utilizate pentru a transporta alţi atomi de semiconductor (în cazul camerei de reacţie închise). În continuare, vom ilustra aceste metode în cîteva cazuri concrete.

9.3.1. EPITAXIA Ge ŞI Si PRIN METODA CAMEREI DE REACŢIE ÎNCHISE

Schema instalaţiei experimentale pentru epitaxia gazoasă a Ge prin metoda incintei închise este arătată în figura IX.4. O fiolă cu sursa *1* de Ge şi substratul *2*, după ce a fost vidată pînă la $10^{-4} \div 10^{-5}$ mmHg şi s-a introdus o mică cantitate de iod, este închisă şi introdusă într-un cuptor cu două paliere de temperatură. În fiolă se formează vapori de iod care, interacţionînd cu Ge în zona de temperatură înaltă T_1, formează o atmosferă saturată de vapori de tetraiodură de Ge. În regiunea substratului, nu se formează tetraiodură de Ge, deoarece temperatura T_2 se alege în aşa fel încît să nu aibă loc reacţia de formare a GeI_4. Datorită gradientului de temperatură, vaporii GeI_4 ajung în regiunea cu temperatura T_2, la suprafaţa substratului, unde se descompun în I_2 şi Ge conform reacţiei :



$$GeI_4 \rightarrow 2\,I_2 + Ge \downarrow$$

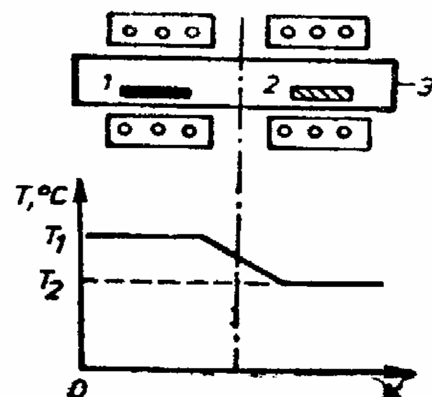
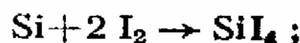


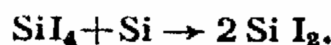
Fig. IX.4. Schema instalaţiei de creştere epitaxială prin metoda incintei închise :
1 — sursa de Ge; *2* — suportul; *3* — fiolă închisă

Creşterea concentraţiei de iod în regiunea cu temperatura T_2 dă naştere unui gradient de concentraţie care asigură transporul de iod în regiunea cu temperatura T_1, unde se formează din nou GeI_4. Prin urmare, iodul asigură transportul Ge de la sursă la strat, iar grosimea stratului epitaxial de Ge depinde atît de mărimile temperaturilor T_1 şi T_2, cît şi de durata creşterii epitaxiale. Ca substrat se utilizează Ge de tip *p*, iar ca sursă — Ge de tip *n*, deoarece coeficientul de transport al donorilor este mai mare decît al acceptorilor. În felul acesta, se pot realiza joncţiuni $p-n$ pe Ge. Această metodă de creştere epitaxială din faza gazoasă, datorită reacţiilor chimice care au loc, mai este denumită *metoda reacţiilor disproporţionale*.

Epitaxia Si în incintă închisă se poate realiza la fel ca şi în cazul Ge. Într-un tub de cuarţ vidat se introduc vapori de iod cu concentraţia 1 kg/m³ şi hidrogen pînă se ajunge la presiunea de 300 mmHg, iar după ce se fixează sursa de Si şi substratul, tubul se închide. Schema instalaţiei este asemănătoare cu cea din figura IX.4. În regiunea sursei, la temperatura de aproximativ 1 100 °C, au loc reacţiile :



$$Si + 2\,I_2 \rightarrow SiI_4\,;$$



$$SiI_4 + Si \rightarrow 2\,Si\,I_2.$$

Datorită gradientului de concentrație, SiI_2 se deplasează în regiunea substratului orientat care se menține la temperatura de 950 °C. La această temperatură are loc reacția

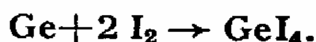


$$2\ SiI_2 \rightarrow SiI_4 + Si \downarrow$$

în urma căreia Si eliberat se depune pe suportul orientat. În aceste condiții, viteza de creștere a stratului epitaxial de Si este de 3÷5 nm/s [9].

9.3.2. EPITAXIA Ge PRIN METODA CAMEREI DE REACȚIE DESCHISE

Schema instalației utilizate în acest scop este prezentată în figura IX.5. Argonul purificat intră în zona *I*, unde temperatura se află între 50 și 80 °C. În această regiune, se află creuzetul *1* cu iod unde se formează vapori de iod care sînt transportați de fluxul de argon în zona *II* care se află la o temperatură cuprinsă între 550 și 700 °C. Vaporii de iod reacționează cu Ge din zona *II* conform reacției



$$Ge + 2\ I_2 \rightarrow GeI_4.$$

La rîndul său, tetraiodura de germaniu interacționează cu germaniul-sursă după reacția



$$GeI_4 + Ge \rightarrow 2\ GeI_2.$$

Biiodura de germaniu este apoi transportată de fluxul de argon în zona *III* unde la temperatura de 300÷400 °C, are loc reacția de disproporționare,



$$2\ GeI_2 \rightarrow GI_4 + Ge \downarrow,$$

în urma căreia are loc creșterea epitaxială a Ge pe suporți orientați de Ge.

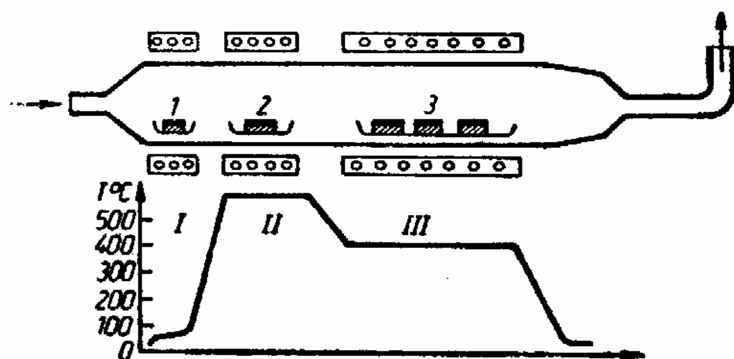


Fig. IX.5. Schema metodei de creștere epitaxială a Ge în tub deschis prin metoda reacției disproporționate :
1 — iod; 2 — sursă de Ge; 3 — plachete de Ge

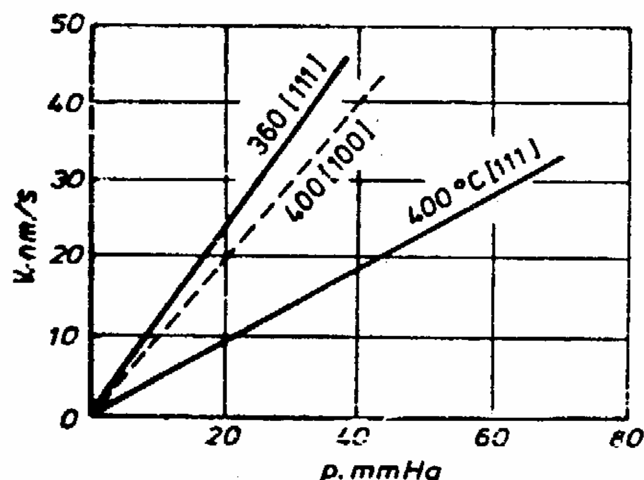


Fig. IX.6. Viteza de creștere epitaxială a Ge pe suporți de Ge cu diferite orientări cristalografice, în funcție de presiunea vaporilor de GeI_2, la diferite temperaturi

În figura IX.6 este dată viteza de creștere epitaxială a Ge pe suport de Ge cu diferite orientări, în funcție de presiunea vaporilor de GeI_2 și la diferite temperaturi.

Viteza de curgere a argonului prin tubul de reacție este de ordinul a 10^{-6} m^3/s. Dacă argonul este înlocuit cu un alt gaz rar, se constată că viteza de creștere epitaxială nu se modifică.

9.3.3. EPITAXIA Si PRIN METODA CAMEREI DE REACȚIE DESCHISE

Unul din procedeele cele mai răspîndite pentru creșterea epitaxială a Si prin metoda camerei de reacție deschise este reducerea tetraclorurii de siliciu [10]. Din punct de vedere constructiv, instalațiile care se utilizează pot fi verticale sau orizontale. Schema unei instalații orizontale este arătată în figura IX.7.

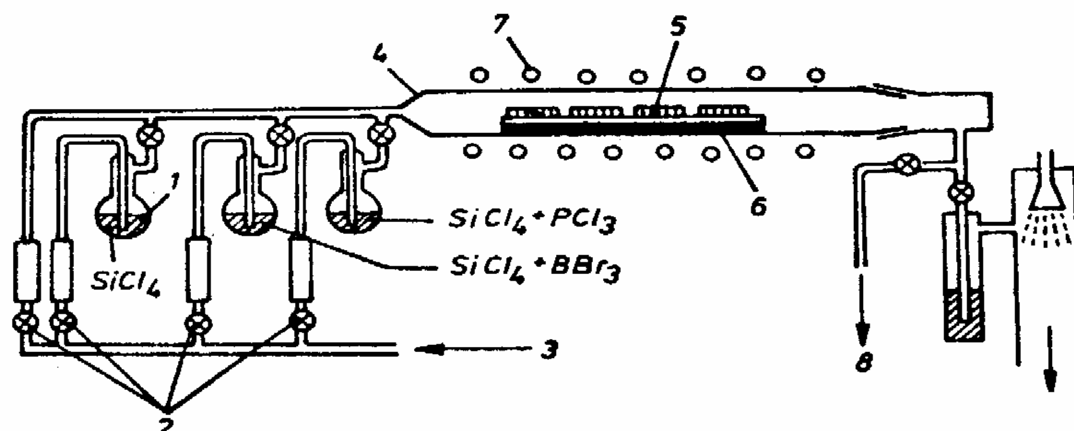


Fig. IX.7. Schema instalației pentru creșterea epitaxială a straturilor de siliciu prin metoda camerei de reacție deschise

Robineții *2* permit trecerea hidrogenului din tubul *3*, fie direct în camera de reacție *4*, fie prin vasele cu $SiCl_4$, $SiCl_4+BBr_3$ sau $SiCl_4+PCl_3$. Plachetele *5* de Si sînt așezate pe suporții de grafit *6*, care sînt încălziți prin inductorul *7* cu curenți de înaltă frecvență. Datorită încălzirii locale, depunerea siliciului va avea loc numai pe substratul încălzit. În timpul lucrului cu instalația, vasele care conțin $SiCl_4$, $SiCl_4+PCl_3$ sau $SiCl_4+BBr$ sînt menținute la temperaturi constante. Înainte de începerea procesului de creștere epitaxială, suprafața plachetelor de siliciu este curățată în flux de vapori de acid clorhidric, la temperatura de 1 200 °C, pentru îndepărtarea straturilor reziduale de SiO_2. Hidrogenul îndeplinește atît rolul de agent de transport a tetraclorurii de siliciu, cît și rolul de reducător în camera de reacție. După ce plachetele sînt pregătite pentru depunerea epitaxială, se dă drumul la hidrogen prin vasul cu $SiCl_4$ și în camera de reacție ajunge H_2 și $SiCl_4$, unde are loc reacția :



$$SiCl_4+2\,H_2 \rightleftharpoons Si\downarrow+4\,HCl. \qquad (IX.30)$$

Viteza de creștere a stratului epitaxial, așa cum se poate observa din figura IX.8, depinde de temperatura la care se află plachetele de siliciu și poate fi descrisă de o formulă empirică de forma

$$V=V_0 \exp\left(-W_r/kT\right) \qquad (IX.31)$$

unde W_r este energia de activare a reacției de creștere (IX.30), iar V_0 este o constantă a cărei valoare depinde de conținutul molar al $SiCl_4$ în fluxul de hidrogen. După cum se poate remarca din figura IX.9, pentru o temperatură constantă a substratului, viteza de creștere a stratului epitaxial prezintă un maxim în funcție de conținutul molar al $SiCl_4$ în fluxul de H_2, după care începe să scadă și poate deveni chiar negativă, adică poate avea loc procesul de decapare. În acest caz, se presupune [12] că la suprafața plachetelor de siliciu are loc reacția :



$$Si\ (solid)+SiCl_4\ (gaz)\rightarrow 2\,SiCl_2\ (gaz)$$

în urma căreia se realizează procesul de decapare.

La fel ca şi în cazul Ge, se constată că viteza de creştere epitaxială depinde de orientarea plachetelor de Si [13]. Viteza cea mai mică de creştere are loc în planul (111) al substratului, iar cea mai mare în planul (110) (fig. IX.10).

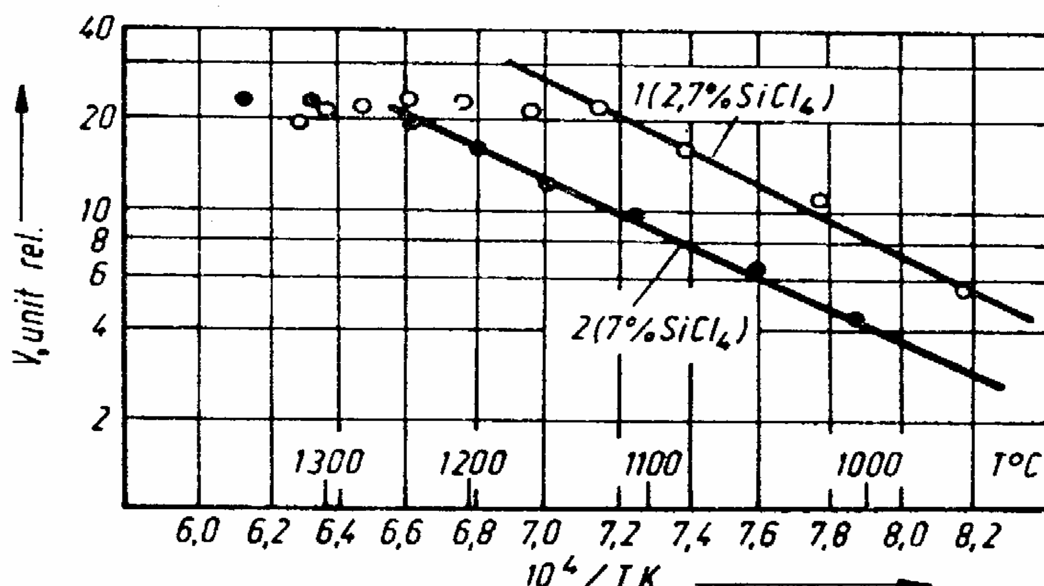


Fig. IX.8. Dependenţa de temperatură a vitezei de creştere a stratului epitaxial de Si pentru două valori ale conţinutului molar de $SiCl_4$ în fluxul de H_2 [11]

Cele mai bune straturi epitaxiale de Si se obţin pentru temperaturi cuprinse între 1 150 şi 1 300 °C. La aceste temperaturi mari, calitatea straturilor epitaxiale este la concurenţă cu alte procese, de multe ori nedorite, ca de exemplu,

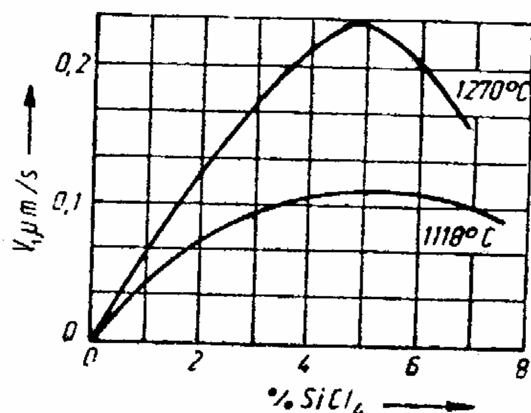


Fig. IX.9. Dependenţa vitezei de creştere a grosimii stratului epitaxial de Si în funcţie de conţinutul molar al $SiCl_4$ în fluxul de hidrogen, pentru două temperaturi ale suportului [11]

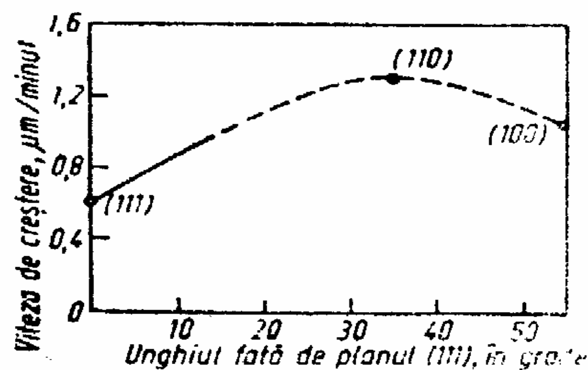


Fig. IX.10. Dependenţa vitezei de creştere epitaxială a Si în funcţie de orientarea plachetei de Si [13]

difuzia impurităţilor din substratul puternic dopat în stratul epitaxial care creşte. Cu toate acestea, tetraclorura de siliciu este foarte des utilizată în creşterile epitaxiale.

În epitaxia gazoasă a Si sînt utilizate şi alte reacţii, de exemplu, reducerea $SiBr_4$ şi a $SiHCl_3$ în hidrogen [14, 15] sau descompunerea pirolitică a SiH_4 [16, 17].

9.3.4. HETEROEPITAXIA SI PE SAFIR

Aşa cum subliniam la începutul acestui capitol, în creşterea epitaxială, foarte importanţi sînt parametrii de structură ai suportului orientat şi ai materialului semiconductor ce urmează a fi crescut.

Siliciul are o reţea cubică cu constanta $a = 5,42$ Å. Structura safirului (varietate de corindon de culoare albastră, transparentă şi care are formula Al_2O_3) este mai complicată, aparţinînd clasei romboedrice şi avînd constantele de reţea, $a_0 = 4,75$ Å şi $c_0 = 12,95$ Å.

Procesele fizico-chimice care au loc la interfaţa Si—Al_2O_3 sînt puţin cunoscute. Se presupune că stratul de siliciu începe să crească prin înlocuirea atomilor de Al din safir. Datele experimentale arată că planul (111) al siliciului creşte pe planul (0001) sau pe planul (1010) al safirului.

La temperatura de 1 400 — 1 500 °C, în atmosfera de HCl are loc decaparea suportului orientat de safir, după care se face o curăţire în atmosferă de hidrogen la temperatura de 1 200 — 1 300 °C. Stratul epitaxial de Si poate fi crescut într-o instalaţie de tipul celei prezentate în figura IX.7. Temperatura substratului de safir în timpul creşterii stratului epitaxial de Si este de ordinul a 1 100 — 1 200 °C.

9.4. CREŞTEREA EPITAXIALĂ DIN FAZĂ LICHIDĂ

Metoda epitaxiei lichide este utilizată atît în laboratoarele de cercetare cît şi în producţia de serie a unei largi game de dispozitive pe bază de semiconductori. În ultimul timp, epitaxia lichidă stă la baza tehnologiilor de fabricare a dispozitivelor electroluminescente şi fotoelectrice pe bază de compuşi semiconductori din grupa $A^{III} B^{V}$ sau compuşi ternari. Epitaxia lichidă prezintă unele avantaje faţă de alte tipuri de epitaxie şi de multe ori, este de neînlocuit.

9.4.1. GENERALITĂŢI

În metoda epitaxiei lichide, straturile monocristaline se obţin prin cristalizarea semiconductorului dizolvat într-un metal cu punct de topire coborît. Pentru a urmări calitativ unele aspecte ale epitaxiei lichide, să presupunem că avem o diagramă de stare a unui metal (M) şi a unui semiconductor (S). Dacă topitura-soluţie (M+S) are compoziţia x_1 şi temperatura T_1 şi dacă este adusă în contact cu placheta de semiconductor S care are aceeaşi temperatură T_1, atunci în primele momente, semiconductorul S se va dizolva pînă se formează soluţia suprasaturată de compoziţie x_2 (fig. IX.11). Dacă sistemul este răcit, atunci are loc cristalizarea semiconductorului S din soluţia topită M+S pe substratul semiconductor. În anumite condiţii de alegere a metalului solvent M şi a materialului substratului, pe suprafaţa acestuia se formează stratul epitaxial din semiconductorul S. Este cunoscut faptul că majoritatea materialelor semiconductoare sînt foarte puţin solubile în metale la temperaturi joase şi de aceea, la o anumită temperatură T_D, numită *temperatură de decantare*, soluţia-topitură M+S este îndepărtată de pe suprafaţa stratului epitaxial care a crescut.

Din această scurtă prezentare a procesului epitaxial rezultă că formarea şi calitatea straturilor epitaxiale sînt determinate de procese termodinamice

şi cinetice destul de complexe. De exemplu, cinetica creşterii straturilor epitaxiale din fază lichidă este condiţionată de coeficienţii de difuzie ai atomilor semiconductorului în soluţia topită şi de energia de activare a proceselor care au loc în interfaţa dintre semiconductorul solid şi soluţia M+S lichidă.

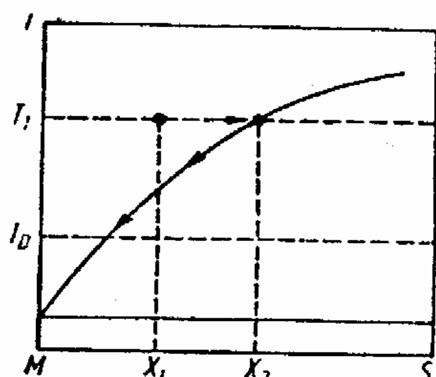


Fig. IX.11. Diagrame de stare metal (M) — semiconductor S :
T_1 — temperatura epitaxiei; T_D — temperatura de decantare a soluţiei-topitură. Prin săgeţi sînt indicate modificările de compoziţie în timpul procesului epitaxial.

Clasificarea metodelor de creştere epitaxială lichidă are la bază procedeul de realizare a suprasaturării metalului solvent cu semiconductorul din care vrem să creştem stratul epitaxial. Principalele metode de suprasaturare a soluţiei sînt :

— răcirea soluţiilor ;

— evaporarea solventului ;

— alimentarea soluţiei cu semiconductor din fază solidă, lichidă sau gazoasă.

În cazul analizat mai înainte (fig. IX.11), observăm că suprasaturarea soluţiei M+S se realiza prin răcire controlată şi deci, în acest caz, creşterea epitaxială are loc în condiţii neizotermale.

Multe variante tehnologice de epitaxie lichidă se realizează în condiţii de temperatură constantă cînd soluţia este alimentată continuu cu materialul semiconductor din care creşte stratul epitaxial. Metodele care folosesc acest procedeu sînt denumite *creşteri epitaxiale izotermale*. În figura IX.12 sînt clasificate principalele metode de creştere epitaxială din faza lichidă.

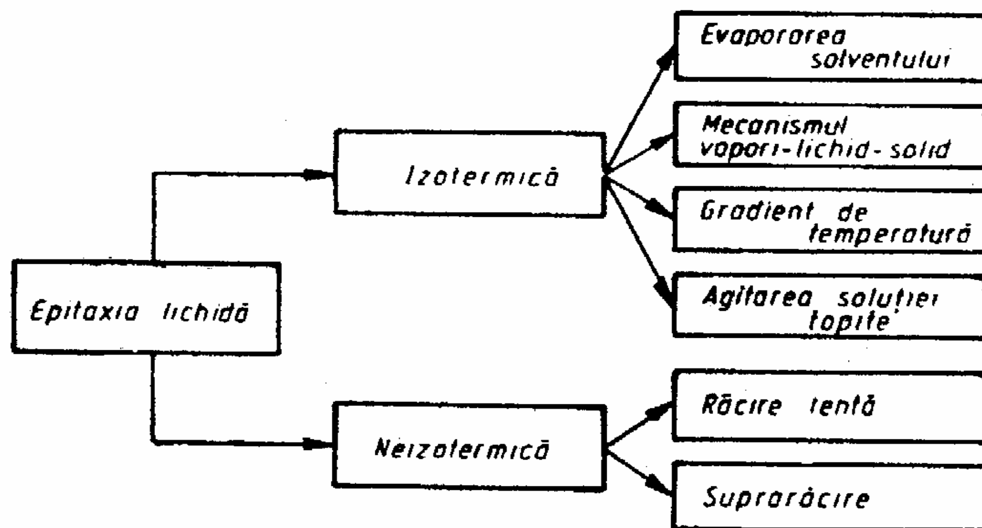


Fig. IX.12. Schema clasificării principalelor metode de creştere epitaxială lichidă

Epitaxia lichidă neizotermică seamănă cu topirea zonară în gradient de temperatură. În acest sens, să considerăm figura IX.13 unde este prezentată diagrama de stare şi distribuţia temperaturii în lungul creuzetului cu materialul supus topirii zonare. Folosim notaţiile : T_1 — temperatura minimă a zonei, T_2 — temperatura maximă a zonei, k_0 — coeficientul de distribuţie a componentului B în A. Să presupunem că B coboară temperatura de topire a lui A şi să considerăm sistemul în starea din figura IX.13 *a*. La temperatura T_1, faza solidă B este în echilibru cu topitura, adică faza lichidă $(A+B)$ este satu-

rată în componentul B. În regiunea de interfață, la temperatura T_2, topitura nu este saturată în componentul B și aici faza solidă B se va dizolva și difuza în zonă (datorită gradientului de temperatură) pînă atinge concentrația x_2. La interfața cu componentul A, zona devine suprasaturată cu componentul A care va cristaliza. În felul acesta, zona topită se deplasează spre temperaturi mai mari.

Epitaxia izotermică prin agitarea soluției topite este analoagă cu creșterea cristalelor din soluții apoase. Stratul subțire al fazei lichide din regiunea interfeței cu faza solidă este alimentat continuu cu unități de cristalizare prin agitarea mecanică a soluției topite.

Mecanismul vapori-lichid-solid în epitaxia lichidă izotermică constă în suprasaturarea topiturii-soluție prin alimentarea cu unități de cristalizare din fază gazoasă [22].

Metoda suprarăcirii în epitaxia lichidă este utilizată pentru obținerea unor straturi epitaxiale subțiri. Pentru aceasta, în topitura-soluție, saturată la temperatura T_1, se introduce substratul orientat care are temperatura $T_2<T_1$

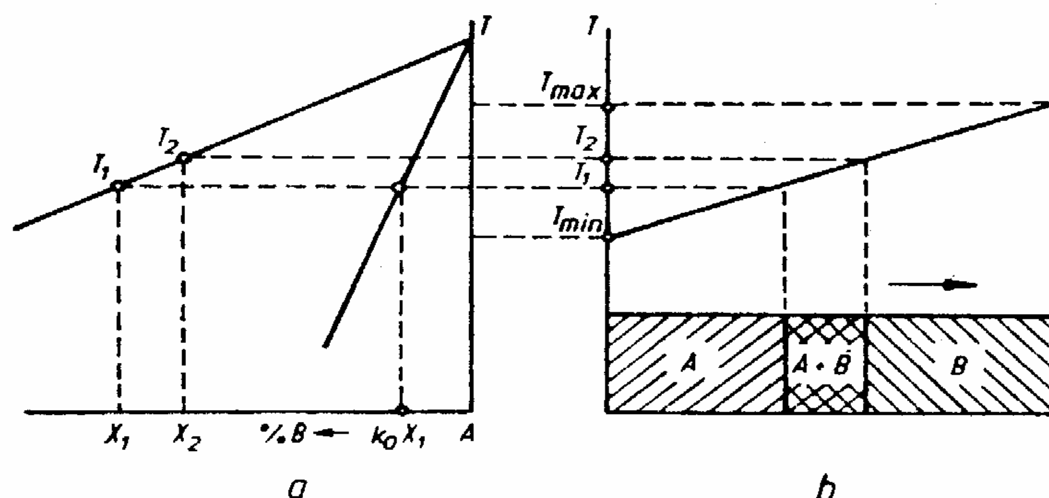


Fig. IX.13. Topirea zonară în gradient de temperatură :
a — diagrama de stare; *b* — distribuția temperaturii

și deci un strat subțire din faza lichidă, din vecinătatea contactului cu substratul, se va suprasatura datorită suprarăcirii, favorizînd procesul de cristalizare. Odată cu uniformizarea temperaturii substratului și topiturii-soluție, procesul de creștere epitaxială încetează. În continuare, vom urmări cîteva metode concrete de creștere epitaxială din fază lichidă.

Din punct de vedere al instalațiilor utilizate în epitaxia lichidă, acestea pot fi *închise* sau *deschise*. În sistemele închise, epitaxia se realizează în fiole care sînt fie vidate, fie umplute cu un gaz inert și apoi închise. În instalațiile deschise, epitaxia lichidă are loc în flux de gaz inert sau reducător (de obicei, în flux de hidrogen).

9.4.2. EPITAXIA LICHIDĂ A Ge

Pentru simplitate, să ne referim la cazul creșterii heteroepitaxiale a Ge pe GaAs. Schema instalației este prezentată în figura IX.14 și face parte din sistemul de metode cu cameră de reacție deschisă. Această metodă de creștere epitaxială a fost utilizată în 1963 [18] pentru fabricarea diodelor tunel și laser.

La o extremitate a nacelei de grafit sau cuarţ, potrivită în palierul de temperatură uniformă a unui cuptor, sînt fixate plachetele orientate de GaAs pe care urmează a fi crescut stratul epitaxial de Ge. La celălalt capăt al nacelei, se află un amestec de In+Ga. Cuptorul cu tubul de cuarţ este înclinat şi încălzit pînă la temperatura de 640 °C, cînd o parte din Ge se dizolvă în In+Ga.

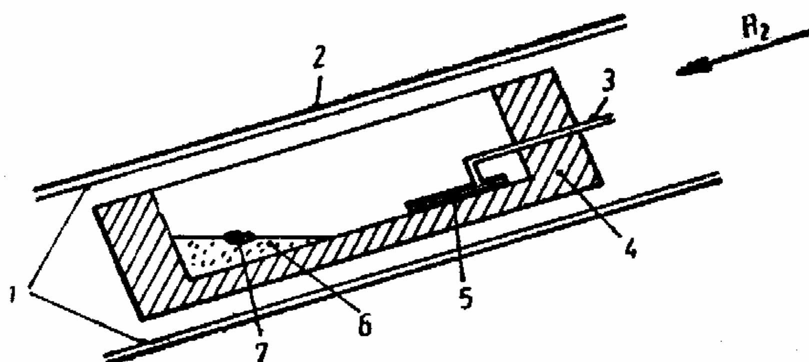


Fig. IX.14. Schema aparaturii pentru creşterea epitaxială din fază lichidă în sistemul cu cameră de reacţie deschisă :
1 — camera de reacţie; 2 — cuptorul; 3 — sistem pentru fixarea substratului; 4 — nacelă din grafit sau cuarţ; 5 — substratul; 6 — topitura metal+semiconductor; 7 — semiconductorul

Prin tubul de cuarţ, în tot timpul experienţei, trece un flux de hidrogen uscat şi purificat. După ce o anumită cantitate de Ge s-a dizolvat în In+Ga topit, se opreşte alimentarea cuptorului şi tot sistemul se înclină astfel încît topitura In+Ga+Ge să acopere substratul de GaAs. Pe măsură ce cuptorul se răceşte, Ge dizolvat în In+Ga începe să cristalizeze pe reţeaua cristalină a substratului de GaAs. Cînd temperatura cuptorului se apropie de 400 °C, tot sistemul se roteşte din nou pînă revine în poziţia iniţială.

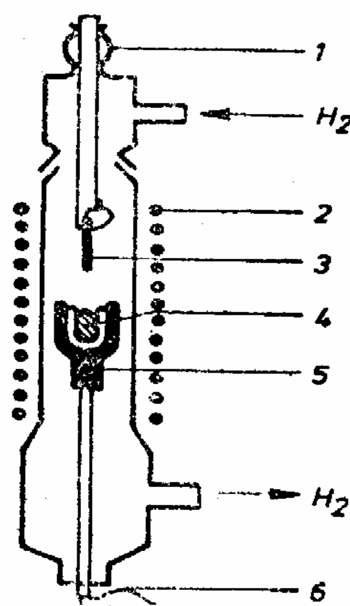


Fig. IX.15. Schema metodei cu aranjament vertical pentru epitaxia lichidă :
1 — trecere; 2 — cuptor; 3 — substrat semiconductor; 4 — topitura metal + semiconductor; 5 — creuzet din grafit sau cuarţ; 6 — termocuplu

De remarcat este faptul că această metodă permite obţinerea unor viteze de creştere mult mai mari decît prin alte metode (de exemplu, creşterea din fază de vapori), fără a altera calitatea straturilor epitaxiale din punct de vedere structural.

Tipul constructiv de instalaţie, prezentat în figura IX.14, prezintă unele dezavantaje. De exemplu, topitura metal-semiconductor poate să nu ude complet suprafaţa suportului şi atunci vor apare defecte structurale macroscopice în stratul epitaxial. Pentru a evita acest neajuns este necesară o cantitate mare de topitură metal-semiconductor.

Cu rezultate foarte bune, se utilizează un tip de instalaţie cu aranjament vertical al substratului orientat (fig. IX.15). În această variantă constructivă, dopajul stratului epitaxial se poate realiza chiar în timpul creşterii, prin introducerea impurităţilor în topitură, în orice moment al procesului epitaxial [19].

În epitaxia lichidă a Ge mai sînt utilizate şi alte metale în care acesta se dizolvă, de exemplu, Sn, Bi, Pb, Ga sau aliaje ale acestora. Din acest punct de vedere, prezintă interes utilizarea ca solvent a compoziţiei eutectice de indiu şi galiu (1:3), care are temperatura de topire la 17 °C şi care permite ca în procesul de creştere epitaxială din fază lichidă, temperatura de decantare să fie redusă substanţial, la aproximativ 300 °C.

Remarcăm faptul că epitaxia Ge din fază lichidă se poate realiza nu numai pe GaAs sau Ge, ci şi pe suporţi orientaţi din alte materiale semiconductoare, cu condiţia ca acestea să aibă o structură cristalină identică, iar parametrii de reţea să fie apropiaţi ca valori.

9.4.3. EPITAXIA LICHIDĂ A Si

Acest tip de epitaxie a fost iniţial utilizat pentru obţinerea unor straturi epitaxiale cu concentraţii mari de impurităţi ($\simeq 10^{20}$ cm^{-3}). Epitaxia lichidă a Si se realizează în sisteme cu cameră de reacţie deschisă. Ca solvenţi pentru Si se utilizează Pb, Sn, Ga, Al, Au, In sau aliaje ale acestor metale. În figura IX.16 este dată dependenţa de temperatură a solubilităţii siliciului în diferite metale. Cînd creşterea epitaxială a Si se face, de exemplu, din topitura-soluţie In+Si, aceasta trebuie să aibă temperatura între 800 şi 900 °C, iar viteza de răcire trebuie să fie între 600 şi 200 °C/h. Epitaxia lichidă a Si se poate realiza pe suporţi orientaţi din siliciu, safir sau din compuşii semiconductori $A^{III}B^{V}$. În [21] au fost crescute straturi epitaxiale de Si pe suporţi de GaP, orientaţi în planele (111) şi (100). Procesul de creştere s-a făcut într-un sistem cu cameră deschisă, în intervalul de temperaturi de la 550 la 200 °C şi cu o viteză de răcire a soluţiei lichide, pe bază de galiu, nu mai mare de 1 °C/minut.

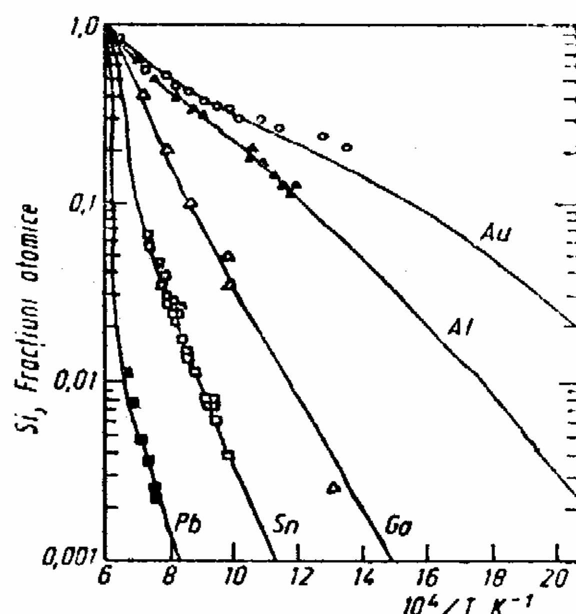


Fig. IX.16. Solubilitatea siliciului în diferite metale [20]

O caracteristică importantă a metodei epitaxiei lichide în cazul unor semiconductori elementari ca Ge şi Si constă în aceea că procesul de cristalizare are loc din solvenţii unor metale cu puncte de topire mai scăzute şi care sînt active din punct de vedere electric. Din aceste motive, prin metoda epitaxiei lichide a Ge şi Si se obţin straturi epitaxiale puternic dopate cu atomii metalului din care este constituit solventul. Nu acelaşi lucru se întîmplă în cazul unor compuşi semiconductori, cînd creşterea epitaxială se poate realiza din solvenţi neutri din punct de vedere electric şi deci se poate controla cu precizie dopajul stratului epitaxial.

9.4.4. EPITAXIA LICHIDĂ A GaAs

Pentru creşterea epitaxială din fază lichidă a GaAs se utilizează o gamă largă de metode şi de tipuri constructive de instalaţii, fie închise, fie deschise.

Metoda cuptorului rotitor. Această metodă seamănă cu cea descrisă pentru epitaxia lichidă a Ge [18]. Ca substrat se folosesc plachete de GaAs orientate în planul (100). Ca solvent pentru GaAs se poate utiliza Sn, Ga sau alte metale cu punct de topire coborît.

Alegerea solventului de multe ori este condiţionată de tipul dispozitivului pe care dorim să-l construim. De exemplu, pentru a realiza diode laser sau

tunel se ia o plachetă de GaAs de tip p şi alegînd ca solvent Sn, pe placheta $p-$GaAs se creşte un strat epitaxial $n-$GaAs, deoarece Sn care rămîne în stratul epitaxial, în urma procesului de cristalizare dă nivele donoare în acest material.

Tipul de conducţie cît şi gradul de dopare se poate controla şi regla adăugînd în topitura-soluţie cantitatea necesară de impurităţi donoare sau acceptoare, de exemplu, Te pentru obţinerea unui material de tip n sau Zn pentru obţinerea unui material de tip p.

Metoda deplasării zonei de solvent. Această metodă, descrisă în [23], a fost iniţial utilizată pentru creşterea epitaxială a straturilor epitaxiale de GaAs pe suporţi din GaAs. Mai tîrziu, această metodă a fost utilizată pentru obţinerea diferitelor tipuri de heterojoncţiuni pe bază de semiconductori compuşi din grupa $A^{III} B^{V}$. Să vedem în ce constă această metodă.

Pentru aceasta să considerăm reprezentarea schematică a diagramei de fază pentru GaAs (fig. IX.17). Această diagramă este tipică pentru mulţi compuşi semiconductori. La temperatura T, Ga dizolvă $X\%$ din As, iar la $T+\Delta T$ va dizolva $X+\Delta X\%$ din As. Dacă topitura cu compoziţia X este răcită, atunci încep să se formeze cristale de GaAs şi compoziţia se îmbogăţeşte în Ga. De aceea, este mai util să folosim sistemul Ga-GaAs, notînd cu $Y\%$ cantitatea de GaAs dizolvată în Ga. La temperatura $T+\Delta T$, cantitatea de GaAs dizolvată în Ga va creşte cu ΔY.

Să considerăm acum „sandvişul" din figura IX.18 *a*, care constă din două plachete de GaAs, separate printr-un strat subţire de Ga. Acest sistem este încălzit în partea de sus astfel încît la interfaţa cu Ga, placheta superioară să aibă temperatura $T+\Delta T$, iar cea inferioară, temperatura T. În mod corespunzător, solubilitatea GaAs în Ga va fi $Y+\Delta Y$ şi Y. Deoarece solventul nu poate fi saturat la două temperaturi diferite, rezultă că surplusul de GaAs din partea superioară a zonei va difuza spre partea inferioară unde va cristaliza. În felul acesta, zona lichidă se deplasează în sus, spre temperaturi mai mari, pînă ajunge la suprafaţa plachetei de GaAs (fig. IX.18 *b*). Viteza de

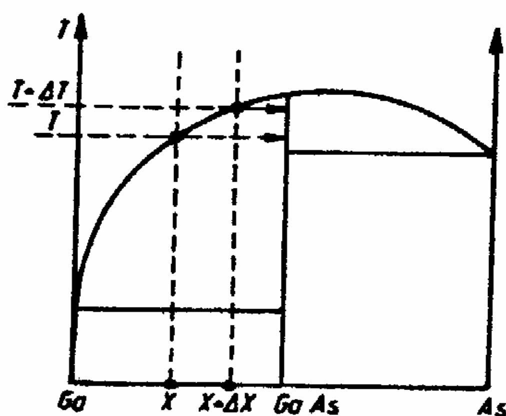


Fig. IX.17. Schema diagramei de fază a GaAs

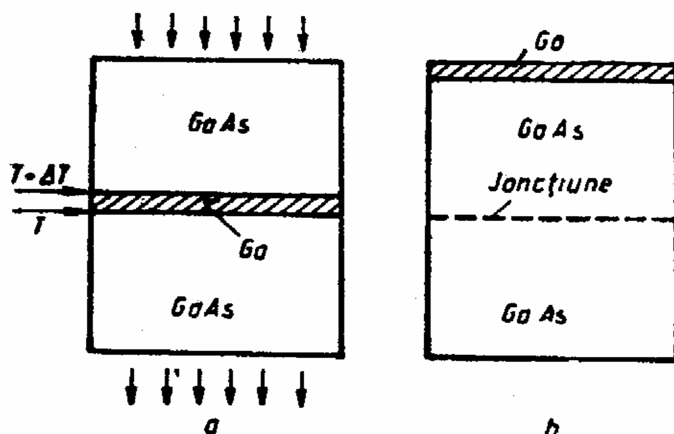


Fig. IX.18. Metoda deplasării zonei de solvent :

a — înaintea începerii procesului de creştere epitaxială; *b* — sfîrşitul procesului de creştere epitaxială

deplasare a zonei lichide depinde de T, ΔT, Y, ΔY, grosimea zonei de solvent şi de coeficientul de difuzie al As în Ga lichid. Dacă placheta inferioară este un monocristal de GaAs orientat, atunci, indiferent de starea structurală a plachetei superioare, stratul epitaxial care creşte are o structură monocristalină.

Astfel de creşteri epitaxiale se fac în incinte vidate, iar doparea straturilor epitaxiale se realizează prin introducerea în zona de Ga a impurităţilor corespunzătoare (Zn, Te, Ge etc.) şi în cantităţile necesare.

Metoda alierii la interfaţă. Această metodă este larg utilizată pentru obţinerea heterojoncţiunilor de tipul GaAs—InSb, GaAs—GaSb, GaAs—Ge. Schema acestui procedeu de fabricare a heterojoncţiunilor este prezentată în figura IX.19. Pe un filament de grafit, se aşază, una peste alta, două plachete din materiale semiconductoare care urmează să constituie heterojoncţiunea. Semiconductorul *2* cu punct de topire mai scăzut este fixat deasupra semiconductorului *1* cu punct de topire mai ridicat. Într-un sistem de protecţie (vid, gaz inert), filamentul este încălzit pînă cînd partea de jos a semiconductorului *2* începe să se topească şi apoi temperatura filamentului este redusă cu o anumită viteză. La un moment dat, topitura din semiconductorul *2* începe să cristalizeze de jos în sus urmînd structura cristalină a semiconductorului *1*.

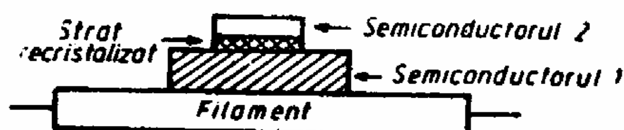


Fig. IX.19. Schema metodei de creştere epitaxială prin aliere la interfaţă

Un avantaj deosebit al acestei metode constă în simplitatea ei.

Deoarece alierea la interfaţă se face la temperaturi destul de ridicate, apare posibilitatea ca impurităţile care se găsesc în incinta de lucru să difuzeze în regiunea joncţiunii şi să afecteze parametrii electrici sau optici scontaţi. De asemenea, se constată că apare întotdeauna o regiune de trecere în care compoziţia de o parte şi de alta a interfeţei nu este constantă.

Noi am prezentat numai cîteva din metodele utilizate în epitaxia lichidă a GaAs care, în ultimii zece ani, au cunoscut o largă dezvoltare şi aplicare practică în producţia de serie a multor tipuri de dispozitive. Cîteva monografii, care au apărut recent [19, 24], sistematizează principalele tehnici şi metodologii de creştere a straturilor epitaxiale de GaAs prin metoda epitaxiei lichide.

9.4.5. EPITAXIA LICHIDĂ A COMPUŞILOR $A^{II}B^{VI}$

În comparaţie cu Ge, Si sau compuşii din grupa $A^{III}B^{V}$, epitaxia lichidă a semiconductorilor din grupa $A^{II}B^{VI}$ este mai puţin dezvoltată, iar numărul de lucrări în acest domeniu este mult mai redus. Aceste materiale sînt larg folosite în electronică şi optoelectronică, iar epitaxia lichidă ar aduce contribuţii şi avantaje importante în diferite tehnologii de fabricare a dispozitivelor care au la bază aceşti compuşi semiconductori.

În tabelul IX.3 sînt daţi parametri fizico-chimici pentru cîţiva compuşi din grupa $A^{II}B^{VI}$ cu structură cristalină de tip sfalerit, unde se observă o potrivire bună a constantelor de reţea în multe cazuri (ZnTe cu HgSe sau CdTe cu HgTe).

Alegerea metalului solvent pentru compuşii semiconductori din tabelul IX.3 nu prezintă dificultăţi. Solventul poate fi un metal din grupa a doua a sistemului periodic, de exemplu, Pb pentru compusul PbTe. Avînd în vedere că unele metale, ca Zn şi Cd, sînt volatile, pentru epitaxia lichidă a multor compuşi din grupa $A^{II}B^{VI}$ se preferă utilizarea ca solvent a unor metale mai puţin volatile, de exemplu, In, Sn, Ga, Bi etc. Studiile cu privire la solubilitatea acestor compuşi în metale cu punct de topire scăzut şi volatilitate redusă [25] au dat rezultate favorabile pentru realizarea epitaxiei lichide.

Tabelul IX.3

Compusul	Temperatura de topire, °C	Structura	Lățimea zonei interzise la 300 K, eV	Constanta rețelei, Å
ZnS	1 020	Sfalerit	3,64	5,43
ZnSe	1 515	Sfalerit	2,67	5,6687
ZnTe	1 239	Sfalerit	2,15	6,087
CdTe	1 045	Sfalerit	1,51	6,477
HgTe	670	Sfalerit	0,08	6,429
HgS	1 750	Sfalerit	—	5,84
HgSe	790	Sfalerit	0,12	6,074

Primele creșteri ale compușilor A^{II} B^{VI} prin epitaxie lichidă [26] s-au făcut în fiole închise. La o extremitate a fiolei s-a fixat topitura-soluție, iar în partea opusă a fost montată nacela de grafit cu substratul orientat. La temperatura necesară procesului de creștere epitaxială, tot sistemul a fost înclinat astfel încît topitura-soluție să vină în contact cu suprafața substratului. Ca solvenți au fost utilizate metalele In, Ga, Bi, Sn și Pb [26].

Pentru creșterea epitaxială din fază lichidă a compușilor A^{II} B^{VI} au fost folosite [27] și sisteme de aparatură cu cameră de reacție deschisă, ca cel prezentat în figura IX.2 pentru epitaxia lichidă a Ge. Prin acest sistem de aparatură, în [17] este descrisă procedura de obținere a straturilor epitaxiale de ZnTe pe suporți orientați din ZnSe. Ca solvent s-a folosit Bi, iar epitaxia s-a făcut între 800 și 600 °C și cu o viteză de răcire între 0,5 și 2,5 °C/minut. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru orientarea (111) a suporților de ZnSe și pentru viteza de răcire a cuptorului de 2 °C/minut. Doparea cu impurități a straturilor epitaxiale în procesul de creștere la compușii semiconductori din grupa A^{II} B^{VI} prezintă dificultăți, deoarece, de regulă, una din componentele compusului este mai volatilă decît cealaltă și stratul epitaxial crește cu concentrație mare de defecte ce pot compensa impuritățile introduse.

9.5. REDISTRIBUIREA IMPURITĂȚILOR ÎN CREȘTERILE EPITAXIALE

Majoritatea proceselor epitaxiale au loc la temperaturi destul de mari și deci sînt de așteptat o serie de fenomene (de multe ori, nedorite pentru parametrii de funcționare ai dispozitivelor cu semiconductori) secundare, ca redistribuirea impurităților atît în substrat cît și în stratul epitaxial care crește. Profilul concentrației impurităților în regiunea de interfață substrat-strat epitaxial este determinat de o serie de parametri, ca temperatura procesului epitaxial, natura și concentrația impurităților în substrat, natura și concentrația impurităților cu care este dopat stratul epitaxial, coeficienții de difuzie ai impurităților în substrat și în stratul epitaxial, natura procesului epitaxial etc. Evident, de cele mai multe ori, este de dorit faptul să se reducă, pe cît posibil, redistribuirea impurităților. În acest scop, trebuie luate o serie de măsuri ca :

— alegerea dopanților cu coeficienți de difuzie mici;

— mărirea vitezei de creștere epitaxială.

De multe ori, astfel de măsuri nu pot fi luate și de aceea, se impune studiul și cunoașterea redistribuirii impurităților în procesele epitaxiale.

În figura IX.20 este arătat, calitativ, procesul redistribuirii impurităţilor la creşterea epitaxială. Remarcăm faptul că în regiunea de interfaţă, atît impurităţile din substrat C_{sub}, cît şi impurităţile din stratul epitaxial suferă fenomenul de difuzie spre exterior. În cazul nostru, lucrurile sînt ceva mai complicate. Difuzia impurităţilor din substrat are loc în stratul epitaxial a cărui faţă $x=x_e$ se deplasează spre dreapta cu viteza V_e de creştere a stratului epitaxial, iar difuzia impurităţilor din stratul epitaxial, care creşte în timp (deci se modifică volumul sursei de difuzant), are loc în substrat. Tot din figura IX.20, mai remarcăm faptul că distribuţia globală a impurităţilor, în cazul unui strat epitaxial de aceeaşi natură cu substratul, este egală cu suma distribuţiilor dacă impurităţile sînt identice. Dacă impurităţile din substrat sînt diferite de cele din stratul epitaxial (dau tipuri de conducţie diferite), atunci se va forma o joncţiune $p-n$ la intersecţia celor două distribuţii ale concentraţiilor $N_1(x, t)$ şi $N_2(x, t)$.

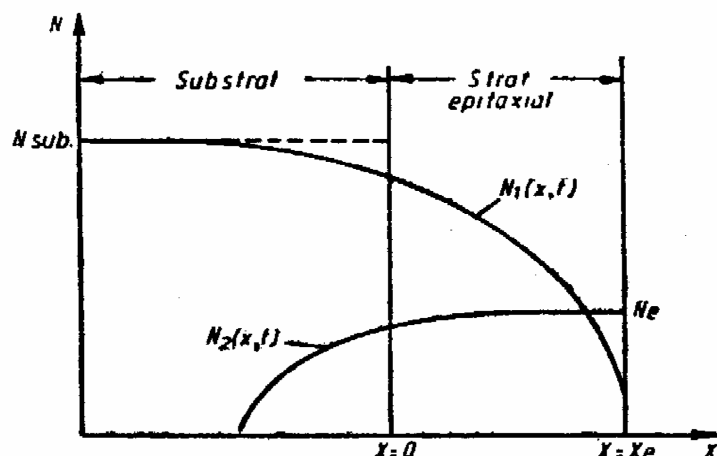


Fig. IX.20. Reprezentarea schematică a distribuţiei impurităţilor în procesul de creştere epitaxială

Formularea matematică a problemei redistribuirii impurităţilor în procesele epitaxiale întîmpină unele dificultăţi, deoarece difuzia impurităţilor din substrat spre stratul epitaxial începe odată cu procesul de creştere epitaxială. Dacă viteza de creştere epitaxială nu este prea mare, atunci atomii impurităţilor din substrat pot difuza spre exterior pe suprafaţa germenilor din stratul epitaxial.

O formulare a problemei redistribuirii impurităţilor în creşterea epitaxială este dată în [28]. În formularea condiţiilor la limită pentru această problemă trebuie avut în vedere faptul că o parte din impurităţile substratului, care ajung la interfaţa dintre stratul epitaxial şi faza lichidă sau gazoasă din care acesta creşte, se vor evapora (în faza gazoasă) sau vor difuza (în faza lichidă). Cantitatea totală de impurităţi ale substratului, raportată la unitatea de suprafaţă în momentul t, va fi dată de

$$Q(t)=\int_{-\infty}^{x_e=V_e t} N_1(x, t)\, dx, \qquad \text{(IX.32)}$$

ar viteza de descreştere a lui $Q(t)$ este dată de

$$-\frac{dQ}{dt}=-\int_{-\infty}^{x_e}\frac{\partial N_1}{\partial t}\,dx-V_e N_1(x_e, t)=\gamma_T N_1(x_e, t) \qquad \text{(IX.33)}$$

unde γ_T este coeficientul de transfer de masă a impurităţilor din faza solidă în faza gazoasă.

Pe de altă parte, dacă ţinem seama de ecuaţia difuziei, atunci putem scrie :

$$\int_{-\infty}^{x_e}\frac{\partial N_1}{\partial t}\,dx=D_1\int_{-\infty}^{x_e}\frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2}\,dx=D_1\frac{\partial N_1}{\partial x}\bigg|_{x=x_e}-D_1\frac{\partial N_1}{\partial x}\bigg|_{x=-\infty} \qquad \text{(IX.34)}$$

Ultimul termen din (IX.34) este egal cu zero, deoarece pentru $x \to -\infty$, $N_1 = N_{sub} = \text{const}$. Din (IX.33) şi (IX.34) obţinem imediat următoarea condiţie la limită :

$$-D_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} = (\gamma_T + V_e) N_1, \text{ pentru } x = x_e = V_e t. \tag{IX.35}$$

Pentru difuzia impurităţilor din substrat, mai putem scrie condiţia la limită :

$$N_1(x, t) = N_{sub}, \text{ pentru } t > 0 \text{ şi } x \to -\infty \tag{IX.36}$$

şi condiţia iniţială

$$N_1(x, t) = N_{sub}, \text{ pentru } t = 0 \text{ şi } x \neq 0. \tag{IX.36'}$$

Rezolvînd ecuaţia difuziei cu condiţiile la limită (IX.35), (IX.36) şi (IX.36′) se poate găsi distribuţia impurităţilor atît în substrat cît şi în stratul epitaxial [28]. Rezultatul final al calculelor este voluminos şi se poate scrie sub forma prescurtată :

$$N_1(x, t) = N_{sub}\, f_1 \left(\frac{x}{2\sqrt{DT}}, \quad \frac{\gamma_T t}{\sqrt{DT}}, \quad \frac{V_e t}{\sqrt{DT}} \right). \tag{IX.37}$$

Introducem noţiunea de *viteză de difuzie a impurităţilor* prin relaţia :

$$V_D = \frac{L_i}{t} = \frac{\sqrt{D_1 t}}{t} = \sqrt{\frac{D_1}{t}}. \tag{IX.38}$$

În cazul cînd viteza de creştere a stratului epitaxial V_e este mult mai mare decît viteza de difuzie a impurităţilor, adică

$$\frac{V_e}{V_D} = \frac{V_e t}{\sqrt{D_1 t}} \gg 1, \tag{IX.39}$$

soluţia (IX.37) pentru ecuaţia difuziei are o formă foarte simplă :

$$N_1(x, t) = \frac{N_{sub}}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}. \tag{IX.40}$$

Pentru a găsi distribuţia impurităţilor $N_2(x, t)$ cu care este dopat stratul epitaxial, trebuie să rezolvăm ecuaţia difuziei cu următoarele condiţii la limită :

$$N_2 = \begin{cases} 0, \text{ pentru } t > 0 \text{ şi } x \to \infty, \\ N_e, \text{ pentru } t > 0 \text{ şi } x = x_e = V_e t \end{cases} \tag{IX.41}$$

şi condiţia iniţială

$$N_2(x, t) = 0, \text{ pentru } t = 0. \tag{IX.42}$$

Soluţia acestei probleme poate fi pusă sub forma :

$$N_2(x, t) = N_e f_2 \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}, \quad \frac{V_e t}{\sqrt{D_2 t}} \right) \tag{IX.43}$$

unde D_2 este coeficientul de difuzie al impurităţilor cu care este dopat stratul epitaxial. Se poate arăta că dacă

$$(V_e t / \sqrt{D_2 t}) \gg 1$$

şi

$$(x/2\sqrt{D_2 t}) \gg 1,$$

atunci $f_2 \to 1$ şi relaţia (IX.43) se scrie mult mai simplu :

$$N_2(x,\ t) = N_e. \tag{IX.44}$$

Distribuţia globală a impurităţilor se obţine din (IX.37) şi (IX.43) sub forma :

$$N(x,t) = N_{sub} f_1 \pm N_e f_2 \tag{IX.45}$$

unde semnul plus este luat pentru impurităţi de acelaşi tip, iar semnul minus pentru impurităţi care dau tipuri diferite de conducţie.

Aceste calcule au fost confirmate de rezultatele experimentale obţinute în lucrarea [28]. Un exemplu de astfel de măsurători este arătat în figura IX.21, unde este prezentată distribuţia impurităţilor de Sb în stratul epitaxial de Si crescut la temperatura de 1 275° C, timp de 20 minute.

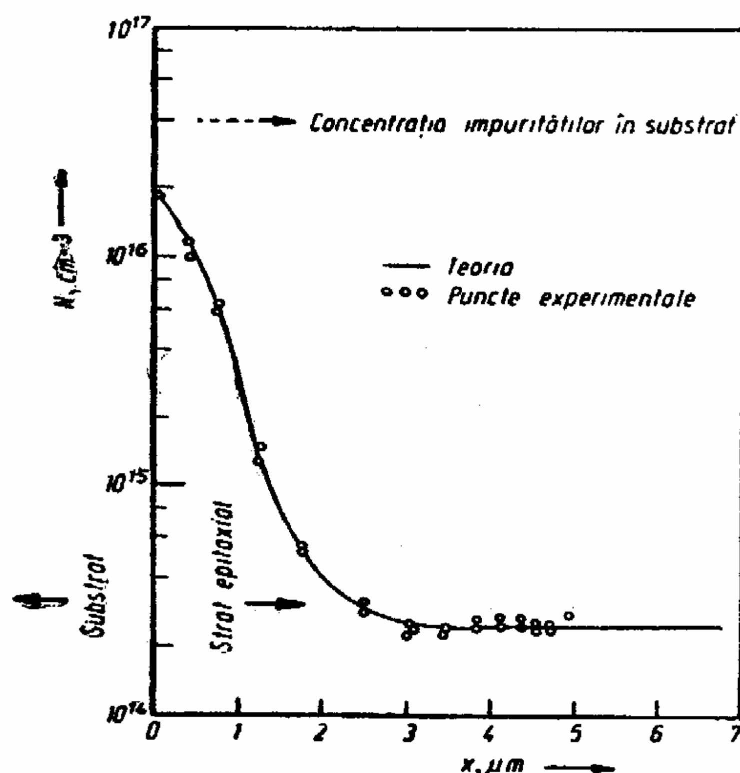


Fig. IX.21. Distribuţia impurităţilor de Sb în stratul epitaxial de Si [28]

9.6. PARAMETRII STRATURILOR EPITAXIALE

Principalii parametri pe baza cărora este evaluată calitatea straturilor epitaxiale sînt :
— profilul concentraţiei impurităţilor ;
— rezistivitatea ;
— grosimea ;
— defectele structurale.

În continuare, vom analiza principalele metode pentru evaluarea parametrilor straturilor epitaxiale.

9.6.1. DETERMINAREA PROFILULUI IMPURITĂŢILOR

Pentru realizarea unor elemente funcţionale cu parametrii daţi sînt necesare straturi epitaxiale cu un profil controlat al impurităţilor. Determinarea experimentală a profilului impurităţilor este, în general, legată de măsurarea conducţiei electrice. În acest scop, prin şlefuire fină sau corodare chimică sînt

îndepărtate porţiuni subţiri de la suprafaţa stratului epitaxial şi se măsoară conducţia electrică la suprafaţă.

O altă metodă pentru determinarea profilului concentraţional are la bază dependenţa lăţimii stratului de sărăcire în purtători de sarcină mobili în funcţie de concentraţia impurităţilor. Pentru aceasta, este necesar ca la diferite adîncimi în stratul epitaxial să fie create joncţiuni $p-n$.

În fine, o a treia metodă constă în utilizarea izotopilor radioactivi pentru doparea stratului epitaxial şi în măsurarea intensităţii radiaţiei după îndepărtarea succesivă a straturilor superficiale.

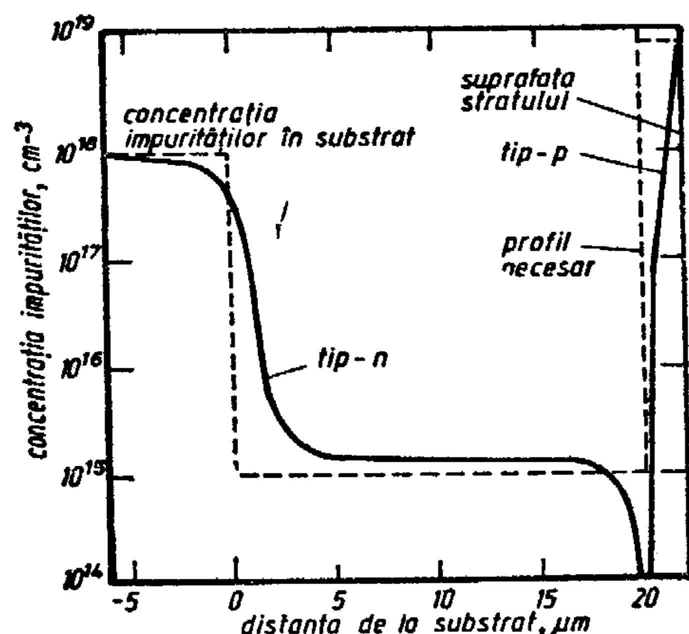


Fig. IX.22. Profilul concentraţional tipic într-o joncţiune $p-n$ abruptă

În figura IX.22 este prezentat un profil concentraţional tipic pentru o joncţiune $p-n$ abruptă.

Deoarece primele două metode sînt mai generale şi sînt foarte des utilizate pentru studierea straturilor epitaxiale, să ne oprim mai în detaliu asupra lor.

Metoda dublei şlefuiri. Placheta cu stratul epitaxial este şlefuită sub un unghi mic în raport cu suprafaţa şi apoi se face o difuzie de impurităţi care dau un tip de conducţie opus celui din stratul epitaxial. Concomitent cu această difuzie se face şi o difuzie într-o plachetă etalon (fără strat epitaxial) în care se cunoaşte concentraţia impurităţilor. Adîncimea de pătrundere a joncţiunii $p-n$ în placheta etalon se poate determina prin procedeul standard de şlefuire sub unghi mic. Placheta cu stratul epitaxial se şlefuieşte încă odată (a doua şlefuire) sub un unghi de 90° faţă de planul primei şlefuiri. Pentru ambele probe (stratul epitaxial şi etalonul), concentraţia impurităţilor în volum este dată de formula

$$N = N_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - N_v \qquad \text{(IX.46)}$$

unde N_s este concentraţia efectivă a impurităţilor la suprafaţă, x este distanţa de la suprafaţă spre interiorul probelor, D este coeficientul de difuzie, t este timpul în care se face difuzia, N_v este concentraţia impurităţilor în volumul probelor şi care urmează a fi determinată, iar N este concentraţia impurităţilor necompensate. În planul joncţiunilor $p-n$, avem $N=0$ şi deci putem scrie relaţiile :

$$N\,(\text{epitaxial}) = N_s \operatorname{erfc} \frac{x_j\,(\text{epitaxial})}{2\sqrt{Dt}}, \qquad \text{(IX.47)}$$

$$N\,(\text{etalon}) = N_s \operatorname{erfc} \frac{x_j\,(\text{etalon})}{2\sqrt{Dt}}. \qquad \text{(IX.48)}$$

Din ultimele două relaţii obţinem imediat :

$$N\,(\text{epitaxial}) = N\,(\text{etalon}) \cdot \frac{\operatorname{erfc}[x_j\,(\text{epitaxial})/2\sqrt{Dt}]}{\operatorname{erfc}[x_j\,(\text{etalon})/2\sqrt{Dt}]}. \qquad \text{(IX.49)}$$

În relaţiile de mai sus, x_j reprezintă adîncimile de pătrundere a joncţiunilor

Aşa cum se poate observa din figura IX.23, prin una din metodele obişnuite se poate determina adîncimea de pătrundere x_j (epitaxial) a joncţiunii în stratul epitaxial la diferite distanţe faţă de suprafaţă şi utilizînd formula (IX.49) cu mărimile N (etalon) şi x_j (etalon) cunoscute, se poate calcula distribuţia impurităţilor în stratul epitaxial.

Metoda caracteristicilor C—U. Această metodă constă în realizarea de joncţiuni $p-n$ prin aliere sau prin difuzie la diferite adîncimi faţă de suprafaţa stratului epitaxial şi în studierea capacităţii C în funcţie de polarizarea inversă U. Pentru simplitate, să presupunem că stratul epitaxial este de tip n şi că la diferite distanţe faţă de suprafaţă sînt realizate joncţiuni de tipul $p-n$. Dacă S este suprafaţa unei astfel de joncţiuni, atunci capacitatea stratului de baraj este dată de

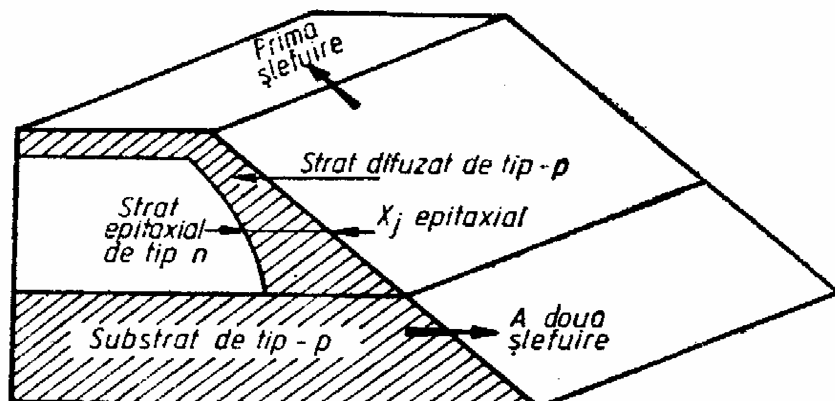


Fig. IX.23. Metoda dublei şlefuiri pentru determinarea profilului concentraţional în straturile epitaxiale

$$C=S\sqrt{\frac{q\varepsilon N_a N_d}{2(N_a+N_d)(U_D+U)}} \qquad \text{(IX.50)}$$

unde q este sarcina electronului, ε este constanta dielectrică a semiconductorului, N_a este concentraţia nivelelor acceptoare în regiunea p^+, U_D este potenţialul de difuzie, iar N_d este concentraţia inpurităţilor donoare în stratul epitaxial. În ipoteza că $N_a \gg N_d$, din (IX.50) se obţine :

$$C=S\sqrt{\frac{q\varepsilon N_d}{2(U_D+U)}}. \qquad \text{(IX.51)}$$

Cu ajutorul formulei (IX.51), pentru concentraţia nivelelor donoare din stratul epitaxial putem scrie :

$$N_d=\frac{C^3}{q\varepsilon}\cdot\frac{1}{S^2}\left(-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}U}\right)^{-1}. \qquad \text{(IX.52)}$$

Dacă stratul epitaxial este de tip p, atunci se obţine o relaţie analoagă. Prin urmare, pentru distribuţia impurităţilor în stratul epitaxial putem scrie în general relaţia :

$$N=\frac{C^3}{q\varepsilon}\cdot\frac{1}{S^2}\left(-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}U}\right)^{-1}. \qquad \text{(IX.53)}$$

Formulele (IX.50) şi (IX.51) sînt valabile pentru o distribuţie uniformă a impurităţilor N_d în stratul epitaxial, în timp ce formulele (IX.52) şi (IX.53) sînt mult mai generale, rămînînd valabile pentru o distribuţie arbitrară a impurităţilor în stratul epitaxial [29—31].

Cu ajutorul unei punţi RLC se măsoară capacitatea C a joncţiunii, iar pentru determinarea diferenţialei $(\mathrm{d}C/\mathrm{d}U)$se procedează astfel: după ce s-a echilibrat puntea şi s-a obţinut valoarea C, se dezechilibrează puntea cu $\Delta C=1\%\ C$ şi apoi se măsoară variaţia tensiunii de polarizare inversă ΔU pentru care puntea RLC este din nou echilibrată. Prin urmare, putem calcula $(\Delta C/\Delta U) \simeq (\mathrm{d}C/\mathrm{d}U)$.

Avînd aceste date, cu ajutorul nomogramei din figura IX.24 se poate determina imediat concentraţia N a impurităţilor. De exemplu, dacă supra-

fața joncțiunii este $S=10^{-3}$ cm², capacitatea $C=10^4$ pF/cm² pentru o polarizare inversă $U=10$ V și $(dC/dU)_{U=10\,V}=5\cdot10^2$ pF/V cm², atunci unind printr-o dreaptă punctul $(dC/dU)=5\cdot10^2$ cu $C=10^4$, aceasta va intersecta axa lățimii stratului de baraj în punctul $W=1$ μm, iar axa concentrației în punctul $N=1{,}3\cdot10^{16}$ cm^{-3}. Dacă stratul epitaxial are tipul de conducție n, atunci rezistivitatea lui este $\rho=0{,}5$ Ω·cm, iar dacă conducția este de tip p, atunci $\rho=1$ Ω·cm.

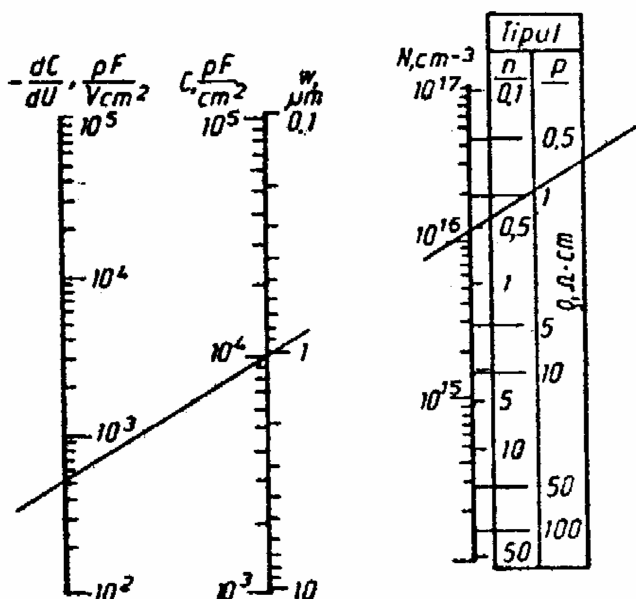


Fig. IX.24. Nomograma pentru determinarea profilului concentrației impurităților în straturile epitaxiale [30]

Această metodă pentru determinarea profilului concentrației impurităților, din cauza factorului (dC/dU) în formula (IX.53), în literatură mai este cunoscută și sub denumirea de *metoda capacității diferențiale*.

9.6.2. MĂSURAREA REZISTIVITĂȚII STRATURILOR EPITAXIALE

Este ușor de observat că rezultatele obținute în determinarea profilului concentrației impurităților în straturile epitaxiale pot fi utilizate pentru evaluarea rezistivității. Pentru determinarea rezistivității straturilor epitaxiale mai pot fi utilizate și alte metode [32—34], iar alegerea uneia sau alteia este dictată de tipul de conducție a stratului epitaxial și al suportului sau de precizia necesară în măsurători. Una din metodele foarte des utilizate în acest scop este *metoda celor patru sonde* care, aplicată la straturile epitaxiale, prezintă o serie de particularități.

În acest scop, să analizăm mai întîi o problemă simplă și anume, trecerea curentului I printr-o sondă în contact punctiform cu un semiconductor semiinfinit. Pentru a calcula potențialul $U(r)$ în volumul semiconductorului, avînd în vedere simetria sferică, putem considera numai partea radială a ecuației lui Laplace,

$$\Delta U(r)=\frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dU}{dr}\right)=0$$

care are soluția

$$U(r)=-\frac{C}{r}, \qquad \text{(IX 54)}$$

unde constanta C se găsește din condiția la limită ca la o distanță oarecare r_0 (fig. IX.25), intensitatea cîmpului electric $E(r_0)$ să fie dată de

$$E(r_0)=-\left.\frac{dU(r)}{dr}\right|_{r=r_0}=j\rho=\frac{I\rho}{2\pi r_0^2}, \qquad \text{(IX.55)}$$

unde $j=(I/2\pi r_0^2)$ este intensitatea curentului care trece prin emisfera de rază r_0 Făcînd calculele, obținem:

$$U(r)=\frac{I\rho}{2\pi r}. \qquad \text{(IX.56)}$$

Dacă distanţa între sondele *1* şi *2* este s_1, între *2* şi *3* este s_2, iar între *3* şi *4* este s_3, atunci diferenţa de potenţial între sondele de măsură *2* şi *3* va fi

$$U_{23}=U_2-U_3=\frac{I\rho}{2\pi}\left[\left(\frac{1}{s_1}-\frac{1}{s_2+s_3}\right)-\left(\frac{1}{s_1+s_2}-\frac{1}{s_3}\right)\right].$$

Din această relaţie, pentru rezistivitatea ρ găsim :

$$\rho=\frac{U_{23}}{I}\cdot 2\pi\left(\frac{1}{s_1}-\frac{1}{s_1+s_2}-\frac{1}{s_2+s_3}+\frac{1}{s_3}\right)^{-1}. \qquad \text{(IX.57)}$$

Dacă sondele sînt echidistante ($s_1=s_2=s_3=s$), atunci

$$\rho=\frac{U_{23}}{I}\cdot 2\pi\, s. \qquad \text{(IX.58)}$$

Să considerăm acum un semiconductor mărginit de un plan perpendicular pe o suprafaţă metalizată, iar sondele situate la distanţa l faţă de suprafaţa conductoare unde potenţialul $U=0$ (fig. IX.26). Mai presupunem că dreapta

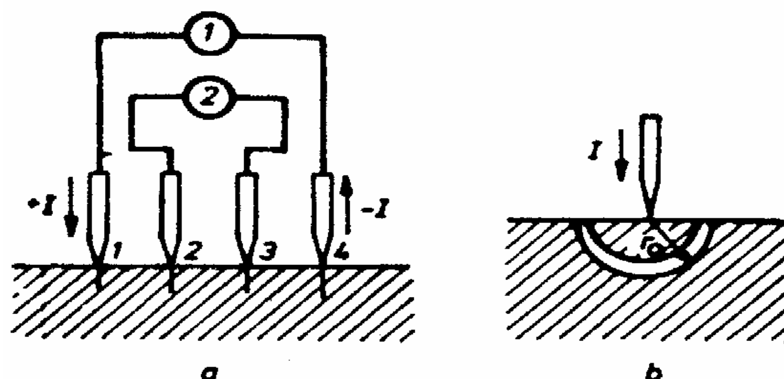


Fig. IX.25. Schema metodei celor patru sonde pentru măsurarea rezistivităţii (*a*) şi modelul unei sonde (*b*) :
1 — sursă de curent; *2* — potenţiometru

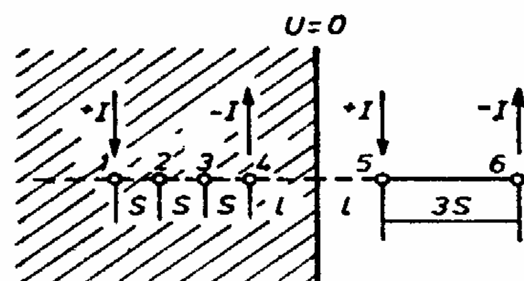


Fig. IX.26. Prezentarea schematică a curenţilor de imagine în metoda celor patru sonde pentru determinarea rezistivităţii unui semiconductor cu o suprafaţă metalizată

care uneşte sondele este perpendiculară pe suprafaţa conductoare. Utilizăm metoda imaginilor electrice. Pentru aceasta, la distanţele l şi $l+3s$, pe direcţia care uneşte cele patru sonde şi faţă de planul unde $U=0$, considerăm sursele imaginare de curenţi $+I$ şi $-I$ (în *5* şi *6*). În acest caz, potenţialele sondelor *2* şi *3* vor fi date de :

$$U_2=\frac{I\rho}{2\pi}\left(\frac{1}{2s}+\frac{1}{2s+2l}-\frac{1}{5s+2l}\right);\quad U_3=\frac{I\rho}{2\pi}\left(-\frac{1}{2s}+\frac{1}{s+2l}-\frac{1}{4s+2l}\right).$$

Prin urmare

$$U_{23}=U_2-U_3=\frac{I\rho}{2\pi s}\left[1+\frac{1}{2+2\,(l/s)}+\frac{1}{4+2\,(l/s)}-\frac{1}{2+2\,(l/s)}-\frac{1}{5+2\,(l/s)}\right]$$

şi deci

$$\rho=\frac{U_{2,3}}{I}\,2\pi s\,\varphi_1\,(l/s), \qquad \text{(IX.59)}$$

unde funcţia de corecţie φ_1 este dată de

$$\varphi_1(l/s)=\left[1+\frac{1}{2+2(l/s)}+\frac{1}{4+2(l/s)}-\frac{1}{2+2(l/s)}-\frac{1}{5+2(l/s)}\right]^{-1}.$$

În cazul cînd $(l/s)\to\infty$, avem $\varphi_1(l/s)\to 1$. Grosimea stratului epitaxial, de regulă, este mult mai mică decît distanţa dintre sonde ($d\ll s$). Formulele (IX.58) sau (IX.50) nu mai pot fi aplicate, în acest caz, pentru calcularea rezistivităţii. Pentru a rezolva ecuaţia lui Laplace, în acest caz, neglijăm căderea de tensiune pe grosimea stratului epitaxial şi presupunem o distribuţie bidimensională a curentului şi tensiunii. Avînd în vedere simetria cilindrică a potenţialului unei sonde, ecuaţia lui Laplace se scrie sub forma :

$$\Delta U=\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dU}{dr}\right)=0$$

şi are soluţia

$$U(r)=C_1\ln r+C_2. \tag{IX.60}$$

Constanta C_1 se găseşte din valoarea cîmpului electric la distanţa $r=r_0$. Curentul care trece printr-o suprafaţă cilindrică de rază r este dat de

$$I=2\pi r\int_0^d q\mu n(y)E\,dy=2\pi rE\cdot\frac{1}{\rho_d}, \tag{IX.61}$$

unde ρ_d este dat de

$$\rho_d=q\left[\int_0^d\mu(y)n(y)\,dy\right]^{-1}. \tag{IX.62}$$

În relaţiile de mai sus, y este coordonata pe direcţia normală la suprafaţa stratului epitaxial. Din (IX.61) găsim :

$$E=\frac{\rho_d I}{2\pi r} \tag{IX.63}$$

şi deci

$$C_1=-\frac{\rho_d I}{2\pi}. \tag{IX.64}$$

Înlocuind (IX.64) în (IX.60) obţinem :

$$U(r)=\frac{-I\rho_d}{2\pi}\ln r+C_2. \tag{IX.65}$$

Potenţialele sondelor *2* şi *3* vor fi date de relaţiile :

$$U_2=-\frac{I\rho_d}{2}\ln s+\frac{I\rho_d}{2}\ln 2s;\quad U_3=-\frac{I\rho_d}{2}\ln 2s+\frac{I\rho_d}{2}\ln s,$$

iar pentru diferenţa de potenţial obţinem :

$$U_{23}=\frac{I\rho_d}{\pi}\ln 2, \tag{IX.66}$$

de unde

$$\rho_d=\frac{U_{23}}{I}\cdot\frac{\pi}{\ln 2}. \tag{IX.67}$$

Mărimea ρ_d din relaţiile de mai sus poartă denumirea de ***rezistenţă de suprafaţă*** şi aşa cum se poate observa din (IX.62), conductivitatea medie a stratului epitaxial este dată de relaţia :

$$\bar{\sigma}_{epitaxial} = \frac{1}{\rho_d \cdot d} = \frac{1}{d}\int_0^d q\mu(y)\, n(y)\, dy. \qquad \text{(IX.68)}$$

Metoda celor patru sonde se aplică cu rezultate bune pentru straturi epitaxiale care formează joncţiuni cu substratul. Rolul joncţiunilor este de a izola stratul epitaxial de substrat.

În situaţia cînd straturile epitaxiale sînt crescute pe suporţi cu acelaşi tip de conducţie, adică avem structuri de tipul n^+-n sau p^+-p, atunci în camera de reacţie pentru creşterea epitaxială se introduc şi suporţi cu tip de conducţie opus stratului epitaxial. În felul acesta, stratul epitaxial este izolat de substrat şi poate fi măsurat.

9.6.3. MĂSURAREA GROSIMII STRATURILOR EPITAXIALE

Problema determinării grosimii straturilor subţiri epitaxiale este foarte importantă. De multe ori, interesează nu numai grosimea finală, ci şi controlul ei în procesul de creştere epitaxială. Metodele care sînt utilizate pentru evaluarea grosimii straturilor epitaxiale sînt foarte variate, iar alegerea uneia sau alteia este condiţionată de necesităţile practice. În continuare, vom prezenta pe scurt principalele metode pentru determinarea grosimii straturilor obţinute prin evaporare termică şi apoi ne vom opri la metodele pentru evaluarea grosimii straturilor epitaxiale.

Metoda microcîntăririi. Se cîntăreşte substratul înainte şi după depunerea stratului subţire şi dacă ΔM este diferenţa de masă, S este suprafaţa stratului, iar γ_M este densitatea substanţei din care s-a obţinut stratul subţire, atunci grosimea stratului subţire se calculează cu ajutorul formulei :

$$d = \frac{\Delta M}{\gamma_M S}; \qquad \text{(IX.69)}$$

Metoda franjelor de interferenţă. Esenţa metodei constă în obţinerea diferenţei de fază a două raze coerente reflectate pe suprafaţa stratului şi respectiv, pe suprafaţa suportului. Între strat şi substrat se realizează o treaptă şi cu ajutorul unui microscop interferenţial se observă franjele de interferenţă. Măsurînd distanţa între două franje vecine L şi deplasarea l între franjele date de strat şi cele de substrat (fig. IX.27), putem calcula grosimea stratului subţire cu ajutorul formulei :

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{l}{L} \qquad \text{(IX.70)}$$

unde λ este lungimea de undă a luminii monocromatice.

Metoda culorilor. Această metodă se aplică pentru straturi subţiri de Cu_2O, SiO_2, Al_2O_3, Si_3N_4 etc. obţinute pe suporţi reflectanţi. Dacă straturile sînt subţiri ($< 1\ \mu m$) şi raza incidentă este aproape normală, atunci distanţa între maximele de interferenţă este atît de mare încît stratul va avea aceeaşi

culoare. Pe măsura creşterii grosimii stratului subţire, culoarea lui se schimbă şi apoi se repetă pentru grosimi care sînt multiplu de $\frac{\lambda}{4}$. Dacă n este indicele de refracţie al materialului stratului subţire, iar $k=1, 2, 3, \ldots$ ordinea franjelor de interferenţă, atunci grosimea este dată de formula :

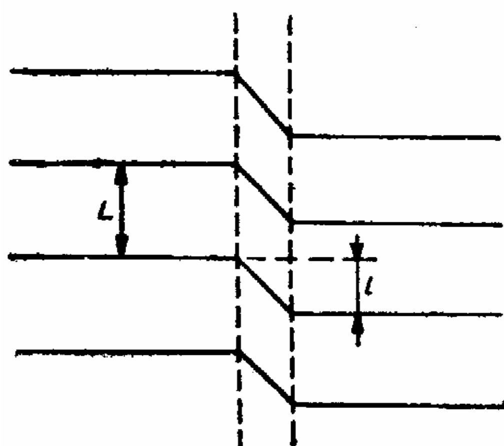


Fig. IX.27. Deplasarea franjelor de interferenţă

$$d=k\cdot\frac{\lambda}{4}\cdot\frac{1}{n}\cdot \tag{IX.71}$$

Metoda capacităţii. Prin această metodă se poate controla grosimea stratului dielectric în cursul depunerii şi constă în măsurarea capacităţii între doi electrozi metalici depuşi pe un „martor" etalonat în prealabil. Din variaţia capacităţii „martorului" se pot determina grosimi de straturi dielectrice destul de mari ($\simeq 40\ \mu m$). Precizia metodei nu este prea mare.

Metoda generatorului de cuarţ. Această metodă este mult mai precisă şi mai generală. Nu este limitată de natura materialului stratului subţire sau a suportului. Esenţa metodei constă în aceea că frecvenţa de oscilaţie ν a unui cristal de cuarţ cu masa M variază linear cu masa stratului depus ΔM, adică

$$\Delta\nu=\frac{\Delta M}{M}\nu.$$

Avînd în vedere că

$$\Delta M=\gamma_M S\cdot d,$$

pentru grosimea stratului subţire obţinem .

$$d=\frac{M}{\gamma_M S}\cdot\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot \tag{IX.72}$$

Folosind această metodă se poate controla grosimea stratului subţire în cursul procesului de obţinere.

Metoda şlefuirii sub unghi mic. Această metodă este utilizată, în general, pentru determinarea grosimii straturilor epitaxiale de siliciu. Prezintă avantajul că permite determinarea grosimii straturilor care se succed în structuri de tipul p—n—p—n. Metoda constă în şlefuirea stratului sub unghi mic ($1°\div5°$) în raport cu suprafaţa şi apoi în utilizarea unui colorant selectiv după care, cu ajutorul unui microscop calibrat, se determină grosimea stratului. Diferite reţele de coloranţi selectivi sînt date în tabelul XII.3.

Metoda interferenţei razelor infraroşii. Principiul metodei constă în faptul că reflexia razelor infraroşii cu lungimile de undă cuprinse între 10 şi 40 μm are loc nu numai la suprafaţa stratului epitaxial, ci şi la interfaţa strat epitaxial-substrat. Schema metodei este prezentată în figura IX.28, unde se poate observa că diferenţa de drum a razelor reflectate este dată de

$$\delta=n_e(AB+DC)-AD=2\,dn_e\cos\varphi'. \tag{IX.73}$$

Pentru indicele de refracţie al aerului s-a considerat $n_a=1$. Cunoscînd indicele de refracţie al stratului epitaxial n_e, unghiul de refracţie φ' şi măsurînd diferenţa de drum δ din tabloul interferenţial, cu ajutorul formulei (IX.73) se poate găsi grosimea stratului epitaxial.

Această metodă este rapidă, dar prezintă dezavantajul că în stratul epitaxial, concentrația purtătorilor de sarcină nu trebuie să fie prea mare. În caz contrar, razele infraroșii nu mai pătrund prin stratul epitaxial. Se obțin rezultate bune dacă rezistivitatea stratului epitaxial este mai mare de 0,1 $\Omega \cdot cm$, iar rezistivitatea substratului este mai mică decît 0,015 $\Omega \cdot cm$. Avantajul metodei constă în faptul că nu este distructivă.

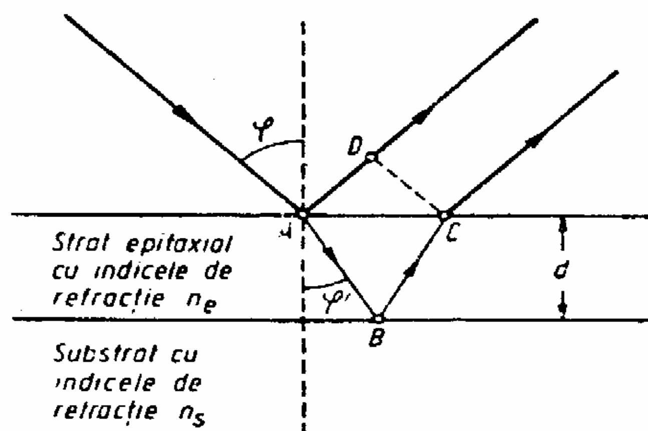


Fig. IX.28. Reflexia razelor infraroșii în metoda determinării grosimii stratului epitaxial

Metoda defectelor de împachetare. Această metodă constă în faptul că defectele de împachetare de la suprafața substratului se transmit în stratul epitaxial care crește. În urma corodării chimice cu decapanți selectivi, în stratul epitaxial se observă figuri geometrice regulate și din considerații geometrice se poate găsi grosimea stratului.

9.6.4. DEFECTE STRUCTURALE ÎN STRATURILE EPITAXIALE

Studiul defectelor structurale în straturile epitaxiale este foarte important. deoarece ele determină în ultimă instanță gradul de utilitate a straturilor pentru diferite tipuri de dispozitive.

În legătură cu defectele structurale în straturile epitaxiale se pun următoarele probleme :

— determinarea tipului de defecte și a cauzelor de apariție ;

— măsurarea concentrației defectelor ;

— punerea la punct a metodologiilor de creștere epitaxială pentru a se reduce la minimum concentrația defectelor în stratul epitaxial.

Pentru studierea defectelor structurale în straturile epitaxiale sînt utilizate metodele obișnuite oferite de microscopia optică și microscopia electronică sau metoda interferenței razelor X.

Principalele tipuri de defecte care se observă în straturile epitaxiale sînt *defectele de împachetare*. O metodă simplă și ieftină pentru punerea în evidență și studierea defectelor de împachetare constă în corodarea chimică selectivă a stratului epitaxial și în analizarea suprafeței decapate la un microscop optic. Pentru studierea straturilor epitaxiale de Si sînt utilizate următoarele rețete de decapanți chimici :

1. 40 cm^3 HF,	2. 50 cm^3 HNO_3,	3. 110 cm^3 CH_3COOH,
20 cm^3 HNO_3,	30 cm^3 CH_3COOH,	100 cm^3 HNO_3,
40 cm^3 H_2O,	30 cm^3 HF ;	50 cm^3 HF,
20 g $AgNO_3$;		0,3 g I_2 ;

iar corodarea se face timp de 5—30 secunde.

În cazul straturilor epitaxiale de Si, rezultatele experimentale au pus în evidență faptul că defectele de împachetare se elimină aproape în totalitate dacă înainte de începerea procesului epitaxial, substratul este încălzit în flux de hidrogen și apoi corodat în vapori de HCl. În urma acestor procese fizico-chimice, atît impuritățile cît și defectele structurale de la suprafața substratului, cauzate de prelucrarea mecanică, sînt îndepărtate.

BIBLIOGRAFIE

[1] I. Spinulescu. *Fizica straturilor subţiri şi aplicaţiile acestora.* Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1975.
[2] K. L. Chopra. *Thin Film Phenomena.* Mc Graw Hill Book Co., New York, 1969.
[3] L. Holland. *Vacuum Deposition of Thin Films.* Chapman and Hall, London, 1956.
[4] A. S. Palatnik, B. K. Sorokin. *Osnovî plionocinovo poluprovodnikovovo materialovedeniia.* Energhiia, 1973.
[5] *Physics of Thin Solid Films.* Editori G. Hass şi R. E. Thun, vol. 1—7, 1963—1973.
[6] E. I. Toşcinski. *Kristalizaţiia i termoobrabotka tonkih plionok.* Izd. Nauka i tehnika, Minsk, 1976.
[7] V. N. Cerneaev. *Tehnologhiia proizvodstva integralnîh mikroshem.* Energhiia, 1977.
[8] Iu. Gotra, E. M. Muskarden, L. M. Smerklo. *Tehnologhiceskie osnovî ghibridnîh integralnîh shem.* Vîsşaia şkola, Lvov, 1977.
[9] E. S. Wajda, R. Glang. *Epitaxial Growth of Silicon p—n Layers from the Vapor Phase.* În *Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors.* Vol. 12, Interscience Publishers Inc., New York, 1961.
10] R. C. Sangster, E. F. Maverik, M. L. Croutch. J. Electrochem. Soc. **104**, 1957, p. 317.
11] W. R. Runyan. *Silicon Semiconductor Technology.* Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1965.
12] E. G. Bylander. J. Electrochem. Soc. **109**, 1962, p. 1171.
13] S. K. Tung. J. Electrochem. Soc. **112**, 1965, p. 436.
14] K. J. Miller, M. J. Grieco. J. Electrochem. Soc. **110**, 1963, p. 1252.
15] J. M. Charig, B. A. Joyce. J. Electrochem. Soc. **109**, 1962, p. 057.
16] S. R. Bhola, A. Mayer. RCA Rev. **24**, 1963, p. 511.
17] S. E. Mayer, D. E. Shea. J. Electrochem. Soc. **111**, 1964, p. 550.
18] H. Nelson. RCA Rev. **24**, 1963, p. 603.
19] V. M. Andreev, L. M. Dolghinov, D. N. Tretiakov. *Jidkostnaia epitaxiia v tehnologhii poluprovodnikovîh priborov.* Moskva, Sovetskoe radio, 1975.
20] G. B. Stringfellow, P. E. Green. J. Electrochem. Soc. **117**, 1970, p. 1075.
21] D. L. Feucht. Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures. Budapest, v. **1**, 1971, p. 39.
22] R. C. Wagner, W. C. Ellis. Appl. Phys. Lett. **4**, 1964, p. 89.
23] A. I. Mlavsky, M. Weinstein. J. Appl. Phys. **34**, 1963, p. 2885.
24] V. N. Cerneaev, L. V. Kositov. *Tehnologhiia epitaxialnîh sloev GaAs i pribori na ix osnove.* Moskva, Energhiia, 1974.
25] P. Wagner, M. R. Lorentz. J. Phys. Chem. Solids. **27**, 1966, p. 1749.
26] R. Widmer, D. P. Bortfeld, F. P. Kleinknecht. J. Cryst. Growth. **6**, 1970, p. 237.
[27] S. Fujita, K. Itoh, S. Arai. Japan J. Appl. Phys. **10**, 1971, p. 516.
[28] A. S. Grove, A. Roder, C. T. Sah. J. Appl. Phys. **36**, 1965, p. 802.
[29] C. O. Thomas, D. Kahng, R. C. Manz. J. Electrochem. Soc. **109**, 1962, p. 1055.
[30] I. Amron, A. Slide. Electrochem. Tech. **2**, 1964, p. 327.
[31] *Problemî epitaksii poluprovodnikovîh plionok.* Redactor L. N. Aleksandrov, Izd. Nauka, 1972.
[32] R. G. Mazur, D. H. Dickey. J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 255.
[33] E. E. Gardner, P. A. Schuman. Solid-State Electronics, **8**, 1965, p. 165.
[34] T. G. Rawlins. J. Electrochem. Soc. **111**, 1964, p. 810.

CAPITOLUL X

STRATURI DIELECTRICE ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

Straturile subţiri dielectrice ocupă un loc important în electronica modernă, începînd cu mascarea în tehnologia planară şi terminînd cu pasivarea componentelor microminiaturizate. Mai mult, straturile dielectrice intră atît în componenţa elementelor active [diode metal-dielectric-metal (MDM), tranzistoare metal-dielectric-semiconductor (MDS), dispozitive cu transfer de sarcină (DTS) etc.], cît şi a elementelor pasive (condensatoare, structuri *RC* etc.). Din acest punct de vedere este interesantă istoria descoperirii tehnologiei planare. În studierea fenomenelor de suprafaţă la Si s-a constatat că un strat subţire de SiO_2 duce la dispariţia stărilor lente de suprafaţă şi la reducerea considerabilă a densităţii stărilor rapide. Acest fapt a fost folosit imediat în tehnologia dispozitivelor (diode, tranzistoare etc.), pentru stabilizarea parametrilor electrici. Apoi s-a constatat că stratul de SiO_2 împiedică pătrunderea impurităţilor în Si. Acesta a fost de fapt începutul tehnologiei planare cînd, utilizînd stratul de SiO_2 ca mască, au putut fi realizate difuzii locale direcţionate. Nu peste mult timp s-a constatat că o structură de tipul $Si-SiO_2$ poate fi folosită ca element activ şi astfel au fost descoperite tranzistoarele cu efect de cîmp cu poartă izolată, tranzistoarele MOS, dispozitivele cu transfer de sarcină etc.

Cercetările efectuate în ultimul timp au pus în evidenţă faptul că nu numai structura $Si - SiO_2$ poate fi utilizată în tehnologia planară, ci şi alte tipuri de straturi dielectrice sau materiale semiconductoare pot fi utilizate cu succes, atît pentru producerea dispozitivelor planare discrete, cît şi a circuitelor integrate. O serie de structuri de tipul semiconductor-dielectric, ca $Ge - SiO_2$, $Si-Si_3N_4$, $GaAs-SiO_2$, $Si-Al_2O_3$ etc. sînt deja utilizate pentru producţia de serie a dispozitivelor planare discrete sau a circuitelor integrate.

Din cele prezentate mai sus rezultă că o serie de probleme în legătură cu straturile subţiri dielectrice, ca :

— procesele tehnologice de obţinere ;

— studiul fenomenelor electrice de la interfaţa semiconductor-dielectric ;

— influenţa parametrilor tehnologici şi a radiaţiilor tari asupra structurii etc., prezintă o deosebită importanţă pentru fizica şi tehnologia dispozitivelor planare.

Materialul din acest capitol se referă în principal la proprietăţile straturilor de SiO_2, deoarece aceste straturi sînt larg utilizate în tehnologia planară, iar structura de tipul $Si-SiO_2$ este foarte bine studiată şi cunoscută din toate punctele de vedere.

10.1. OXIDAREA

10.1.1. OBSERVAŢII GENERALE

Prin *oxidare* se înţelege reacţia chimică între un metal sau semiconductor cu un agent oxidant (oxigen, ozon, apă, CO_2, CO, HNO_3 etc.), care duce la formarea unui oxid al elementului chimic supus procesului de oxidare.

Procesele de oxidare se pot clasifica în :

— oxidare activă ;

— oxidare pasivă.

Prin *oxidare activă* se înţelege procesul de oxidare în care viteza de îndepărtare a oxidului de la interfaţa de reacţie a celor două faze este mai mare decît viteza de formare a oxidului. Acest tip de oxidare este des utilizat în tehnologia dispozitivelor cu semiconductori. De exemplu, oxidarea activă are loc în procesul de decapare chimică cu soluţii pe bază de H_2SO_4, HCl sau HF a plachetelor de Ge şi Si. Tot un proces de oxidare activă este utilizat pentru decaparea Ge în 30% H_2O_2 sau a Si în soluţii de KOH sau NaOH.

Procesul de *oxidare pasivă* se caracterizează prin aceea că viteza de îndepărtare a oxidului din planul reacţiei este mai mică (sau mult mai mică) şi deci stratul de oxid care se formează împiedică transportul agentului de oxidare spre interfaţa de reacţie. Rezultă că pe măsura creşterii stratului de oxid, scade viteza de oxidare.

Parametrii oxidării pot fi evaluaţi din considerente termodinamice şi cinetice.

10.1.2. TERMODINAMICA OXIDĂRII

Pentru un sistem arbitrar care intră în reacţie, energia liberă este dată de

$$G=\sum_i n_i G_i \tag{X.1}$$

unde G_i este energia liberă parţială, iar n_i reprezintă numărul de moli al componentului i. Se poate arăta că :

$$G_i=G_i^0+RT\ln p_i \tag{X.2}$$

unde G_i^0 este o constantă care nu depinde de temperatură, iar p_i este presiunea parţială a componentului i.

În urma reacţiei chimice, modificarea energiei libere Gibbs este dată de diferenţa între energia liberă a reactanţilor G_{react} şi energia liberă a produselor reacţiei, adică

$$\Delta G=G_{prod.}-G_{react.}$$

sau

$$\Delta G=\Delta G^0+(RT\sum_i n_i \ln p_i)_{prod.}-(RT\sum_i \ln p_i)_{react.} \tag{X.3}$$

unde

$$\Delta G^0=(\sum_i n_i G_i^0)_{prod.}-(\sum_i n_i G_i^0)_{react.} \tag{X.4}$$

Mărimea ΔG^0 poartă denumirea de *variația standard a energiei libere Gibbs* și este constantă pentru un anumit tip de reacție la orice temperatură, deoarece valorile standard G_i^0 ale componentelor reacției sînt constante.

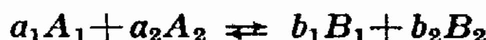
În condiții de echilibru, $\Delta G=0$ și deci din (X.3) se obține :

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_p , \tag{X.5}$$

unde

$$k_p = (\prod_i p_i^{n_i})_{prod.} / (\prod_i p_i^{n_i})_{react.} . \tag{X.6}$$

Dacă avem o reacție chimică simplă de forma



$$a_1A_1 + a_2A_2 \rightleftharpoons b_1B_1 + b_2B_2$$

unde $a_{1,2}$, $b_{1,2}$ sînt coeficienții stoechiometrici ai reactanților A_1 și A_2 și respectiv, ai produselor reacției B_1 și B_2, din (X.5) și (X.6) putem scrie :

$$k_p = \frac{p_{B_1}^{b_1} \cdot p_{B_2}^{b_2}}{p_{A_1}^{a_1} \cdot p_{A_2}^{a_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) . \tag{X.7}$$

Mărimea k_p poartă denumirea de *constanta de echilibru a reactiei* și depinde numai de temperatură.

Variația energiei libere ΔG^0 este legată de entalpie (ΔH^0) și de entropie (ΔS^0) prin relația

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 . \tag{X.8}$$

Dacă se neglijează modificarea mărimilor ΔH^0 și ΔS^0 prin încălzirea componentelor care intră în reacție de la 298 K pînă la temperatura reacției atunci

$$\Delta G^0 \simeq \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} . \tag{X.9}$$

Cunoscînd valorile experimentale ΔH^0_{298} și ΔS^0_{298} pentru fiecare component care intră și iese din reacție, cu ajutorul formulei (X.4) se poate găsi ΔG^0 și apoi din (X.7) se poate calcula constanta reacției chimice la diferite temperaturi.

Să exemplificăm cele arătate mai sus prin reacțiile de oxidare ale Si în oxigen uscat, în intervalul de temperaturi cuprins între 800 și 1 600 K. Principalele reacții care pot avea loc, cît și valorile constantelor ln k_p sînt date în tabelul X.1. Valorile pozitive pentru ln k_p exprimă faptul că sînt condiții favorabile pentru realizarea reacției, în timp ce valorile mult mai mici decît zece arată că reacția se dezvoltă foarte lent. Comparînd cifrele din acest tabel pentru oxidarea uscată rezultă că cel mai probabil produs în urma reacției dintre Si și O_2 este SiO_2 care poate fi sticlos sau cristalin. În tabelul X.1 sînt prezentate și rezultatele calculelor termodinamice pentru cazul oxidării hidrotermale a Si. Remarcăm, de asemenea, că probabilitatea de formare a SiO este mică și că principalul produs al reacției este SiO_2.

Calcule termodinamice asemănătoare se pot face și pentru reacțiile de oxidare ale Ge sau chiar pentru compușii semiconductori din grupa $A^{III}B^V$ sau $A^{II}B^{VI}$ [1].

Tabelul X.1

Reacția	$\ln k_p$				
	800 K	1 000 K	1 200 K	1 400 K	1 600 K
Oxidare uscată					
$Si + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SiO$	+10,62	+ 9,440	+8,650	+ 8,060	+ 7,650
$Si + O_2 \rightleftarrows SiO_2$	+47,90	+36,36	+28,68	+23,20	+15,12
$\frac{1}{2} Si + \frac{1}{2} SiO_2 \rightleftarrows SiO$	—13,34	— 8,740	— 5,690	—3,540	—1,910
$SiO_2 \rightleftarrows SiO + \frac{1}{2} O_2$	—37,28	—26,92	—20,03	—15,14	—11,47
Oxidare hidrotermală					
$Si + H_2O \rightleftarrows SiO + H_2$	— 2,850	— 0,870	+ 0,450	+1,390	+2,080
$Si + 2\,H_2O \rightleftarrows SiO_2 + 2\,H_2$	+20,91	+15,73	+12,33	+9,850	+8,010
$\frac{1}{2} Si + \frac{1}{2} SiO_2 \rightleftarrows SiO$	—13,34	— 8,740	— 5,690	— 3,540	— 1,990
$SiO_2 + H_2 \rightleftarrows SiO + H_2O$	—23,76	—16,60	—11,88	— 8,460	— 5,930

10.1.3. CINETICA OXIDĂRII SI (MODELUL GROVE-DEAL)

Analiza termodinamică a oxidării poate da informații numai cu privire la un tip sau altul de reacție de oxidare. Aceste informații sînt suficiente în cazul oxidării active utilizate pentru corodarea chimică a semiconductorilor. În cazul tehnologiei planare, cînd la suprafața semiconductorului se urmărește creșterea unui strat de oxid cu anumiți parametri, analiza termodinamică a reacțiilor de oxidare pasivă nu mai este suficientă și trebuie analizată cinetica procesului de oxidare.

Cinetica oxidării pasive este mult mai complicată decît la oxidarea activă. Stratul de oxid care se formează împiedică transportul de substanță spre interfața unde are loc procesul de oxidare. De exemplu, oxidarea cuprului se realizează prin deplasarea spre exterior a ionilor de cupru la interfața agent oxidant-oxid, unde are loc reacția de oxidare.

În mod analog are loc și oxidarea anodică a Si. Oxidarea uscată sau hidrotermală a Si, așa cum s-a dovedit prin diferite procedee experimentale, are loc cu transportul agentului oxidant prin stratul de oxid, spre interfața oxid-siliciu, unde are loc reacția de oxidare. Avînd în vedere acest lucru, un model interesant pentru oxidarea siliciului este propus în [2—4]. În cadrul acestui model sînt analizate trei etape succesive :

— transportul agentului oxidant din volumul gazului la interfața oxid-gaz ;
— difuzia agentului oxidant prin stratul de oxid deja format ;
— reacția chimică de formare a oxidului la interfața oxid-siliciu.

Modelul simplu de oxidare a siliciului este schiţat în figura X.1. Celor trei etape ale oxidării, conform legii conservării maselor, le corespund trei fluxuri $\Phi_{1,2,3}$ care, în condiţii staţionare, trebuie să fie egale ($\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3$). Fluxul de oxigen Φ_1 spre interfaţa gaz-oxid se poate scrie astfel :

$$\Phi_1 = h_G (C_G - C_S), \qquad (X.10)$$

unde h_G este coeficientul transferului de masă, C_G este concentraţia de oxidant în volumul gazului, iar C_S este concentraţia de oxidant în imediata apropiere a oxidului.

În continuare se presupune că este valabilă legea lui Henry, conform căreia la echilibru, concentraţia impurităţilor într-un solid este proporţională cu presiunea aceleiaşi specii în mediul unde se află solidul. Deci concentraţia C_0 la suprafaţa exterioară a oxidului este proporţională cu presiunea parţială p_S a oxidantului în imediata apropiere a suprafeţei oxidului, adică

$$C_0 = Hp_S \qquad (X.11)$$

unde H este constanta lui Henry.

În continuare, să notăm cu C^* concentraţia unităţilor oxidante din stratul de oxid, care este în echilibru cu presiunea parţială p_G a unităţilor de oxidare în volumul gazului, adică

$$C^* = Hp_G . \qquad (X.12)$$

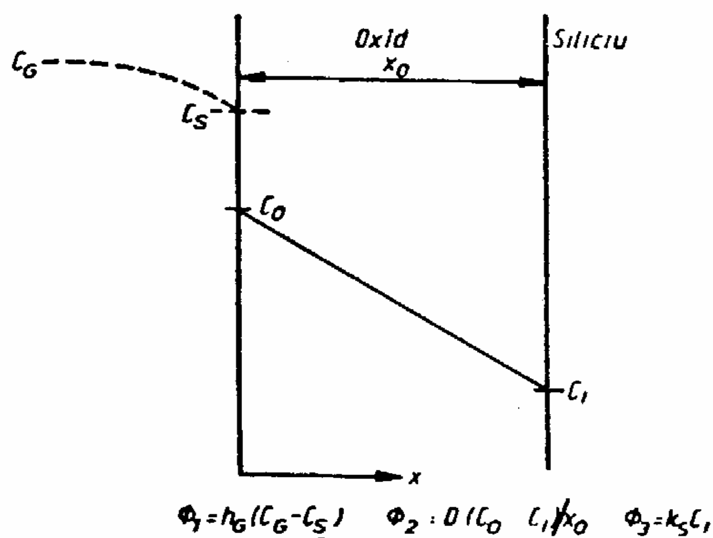


Fig. X.1. Model pentru oxidarea termică a siliciului

Conform legii gazelor perfecte putem scrie :

$$C_G = \frac{p_G}{kT} = \frac{C^*}{HkT}; \qquad C_S = \frac{p_S}{kT} = \frac{C_0}{HkT}. \qquad (X.13)$$

Din (X.9) şi (X.10) deducem imediat

$$\Phi_1 = h (C^* - C_0) \qquad (X.14)$$

unde

$$h = \frac{h_G}{kT}.$$

Fluxul unităţilor de oxidare prin stratul de oxid, conform primei legi a lui Fick, este dat de

$$\Phi_2 = D \cdot \frac{C_0 - C_i}{x_0}, \qquad (X.15)$$

unde D este coeficientul de difuzie a unităţilor de oxidare în stratul de oxid, C_i este concentraţia de oxidant la interfaţa oxid-siliciu, iar x_0 este grosimea stratului de oxid.

Mai departe, se presupune că viteza reacţiei de oxidare la interfaţa oxid-siliciu este proporţională cu concentraţia de oxidant la această interfaţă, adică

$$\Phi_3 = k_S C_i \qquad (X.16)$$

unde k_S este o constantă.

Utilizînd condiţia de regim staţionar $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3$, se obţine:

$$C_0 = \frac{\left(1 + \frac{k_S x_0}{D}\right) C^*}{1 + \frac{k_S}{h} + \frac{k_S x_0}{D}};$$

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \frac{k_S}{h} + \frac{k_S x_0}{D}}. \qquad (X.17)$$

În legătură cu relaţiile (X.17) distingem două cazuri limită în funcţie de mărimea coeficientului de difuzie. Dacă $D \to 0$, atunci $C_0 \to C^*$, iar $C_i \to 0$. În caz contrar, cînd $D \to \infty$, avem

$$C_0 = C_i = \frac{C^*}{1 + (k_S/h)}. \qquad (X.18)$$

Aceste două cazuri limită sînt cunoscute sub denumirea de *oxidare controlată prin difuzie* ($D \to 0$) şi respectiv, *oxidare controlată prin reacţie* ($D \to \infty$).

În continuare, să definim mărimea N_1 ca fiind numărul unităţilor oxidante necesare pentru a se forma o unitate de volum de oxid. În cazul oxidării în O_2 uscat, $N_1 = 2{,}2 \cdot 10^{22}$ molecule/cm^3, deoarece într-un cm^3 de SiO_2 sînt $2{,}2 \cdot 10^{22}$ molecule de O_2, iar în cazul oxidării în vapori de apă, $N_1 = 2 \cdot 2{,}2 \cdot 10^{22}$ molecule/cm^3.

Prin urmare, dacă

$$\Phi(x_0) = \Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3$$

este numărul unităţilor oxidante care vin pe unitatea de suprafaţă şi în unitatea de timp la interfaţa oxid-siliciu, atunci în intervalul de timp Δt, stratul de oxid de siliciu va creşte cu

$$\Delta x_0 = \frac{\Phi(x_0)}{N_1} \Delta t.$$

Din ultima relaţie, pentru viteza de creştere a stratului de oxid obţinem:

$$\frac{dx_0}{dt} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta x_0}{\Delta t} = \frac{k_S C^*}{N_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_S}{h} + \frac{k_S x_0}{D}}. \qquad (X.19)$$

Practic, întotdeauna, înainte de începerea procesului de oxidare, la suprafaţa semiconductorului există un strat subţire de oxid cu grosimea x_i. Prin urmare, rezolvînd ecuaţia (X.19) cu condiţia iniţială

$$\lim_{t \to 0} x_0 = x_i,$$

se obţine

$$x_0^2 + A x_0 = B(t + t^*) \qquad (X.20)$$

unde

$$A=2D\left(\frac{1}{k_s}+\frac{1}{h}\right);\quad B=\frac{2DC^*}{N_1};\quad t^*=\frac{x_i^2+Ax_i}{B}. \qquad (X.21)$$

Din (X.20) pentru grosimea stratului de oxid se obţine

$$\frac{x_0}{(A/2)}=\sqrt{1+\frac{t+t^*}{(A^2/4B)}}-1. \qquad (X.22)$$

Formula (X.22) conţine două cazuri limită (fig. X.2), interesante din punct de vedere practic. Pentru valori mari ale lui t, cînd este îndeplinită condiţia $t \gg (A^2/4B)$, se obţine o dependenţă parabolică de forma

$$x_0^2=B(t+t^*). \qquad (X.23)$$

Constanta B din formula (X.23) mai poartă denumirea de *constanta creşterii parabolice a stratului de oxid.*

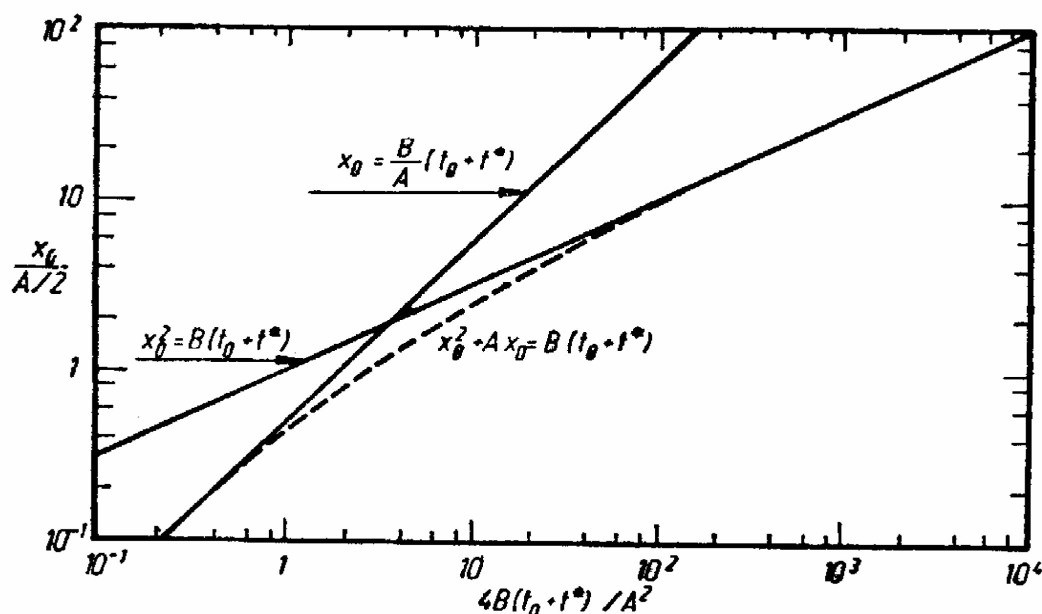


Fig. X.2. Relaţia generală pentru oxidarea siliciului şi cele două cazuri limită [6]

Pentru intervale de timp mici, adică pentru $(t+t^*) \ll (A^2/4B)$, se obţine o dependenţă lineară de forma

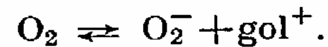
$$x_0=(B/A)\,(t+t^*) \qquad (X.24)$$

unde (B/A) poartă denumirea de *constanta creşterii lineare a oxidului* şi este dată de :

$$\frac{B}{A}=\frac{k_s h}{k_s+h}\cdot\frac{C^*}{N_1}. \qquad (X.25)$$

Constantele A şi B sînt determinate experimental (fig. X.3). Rezultatele experimentale sînt în bună concordanţă cu modelul Deal-Grove pentru oxidarea siliciului. În cazul oxidării Si în oxigen uscat, rezultatele experimentale pot fi puse în concordanţă cu acest model numai dacă se presupune existenţa unui strat iniţial de oxid la suprafaţa Si cu grosimea $x_i \simeq 200$ Å. Măsurarea depen-

denței grosimii stratului de oxid în funcție de timpul de oxidare în O_2 uscat și la temperaturi joase a pus în evidență faptul că există o fază inițială rapidă de oxidare. Pentru oxidarea în mediu umed, o astfel de fază rapidă de oxidare nu a fost observată. Existența fazei rapide de oxidare ar putea fi explicată prin rolul sarcinii spațiale în procesul de oxidare. Modelul analizat mai sus presupune că unitatea oxidantă, care difuzează prin stratul de oxid, nu este încărcată electric. Unele experiențe în care s-a studiat influența cîmpului electric asupra vitezei de oxidare au arătat că unitatea oxidantă, în cazul oxidării în O_2 uscat, este încărcată cu sarcină electrică negativă. Pentru a explica acest lucru, se face ipoteza că molecula de oxigen, intrată în stratul de oxid, se disociază într-o moleculă de oxigen încărcată negativ și un gol pozitiv, conform reacției



$$O_2 \rightleftarrows O_2^- + \text{gol}^+.$$

În continuare, atît ionul de oxigen cît și golul se vor deplasa spre interfața oxid-siliciu. Golul avînd mobilitatea mai mare va antrena după el ionul de oxigen. În felul acesta, reacția de oxidare este accelerată. Pe măsură ce grosimea stratului de oxid crește, se ajunge la o grosime critică începînd cu care viteza de creștere a oxidului se micșorează. Unele estimări ale grosimii critice conduc la valori de aproximativ 150 Å pentru oxidarea în oxigen uscat și de 5 Å pentru oxidarea în oxigen umed. Evident, ultima valoare practic nu poate fi identificată experimental. Aceste considerații sînt valabile nu numai pentru siliciu, ci și pentru metale.

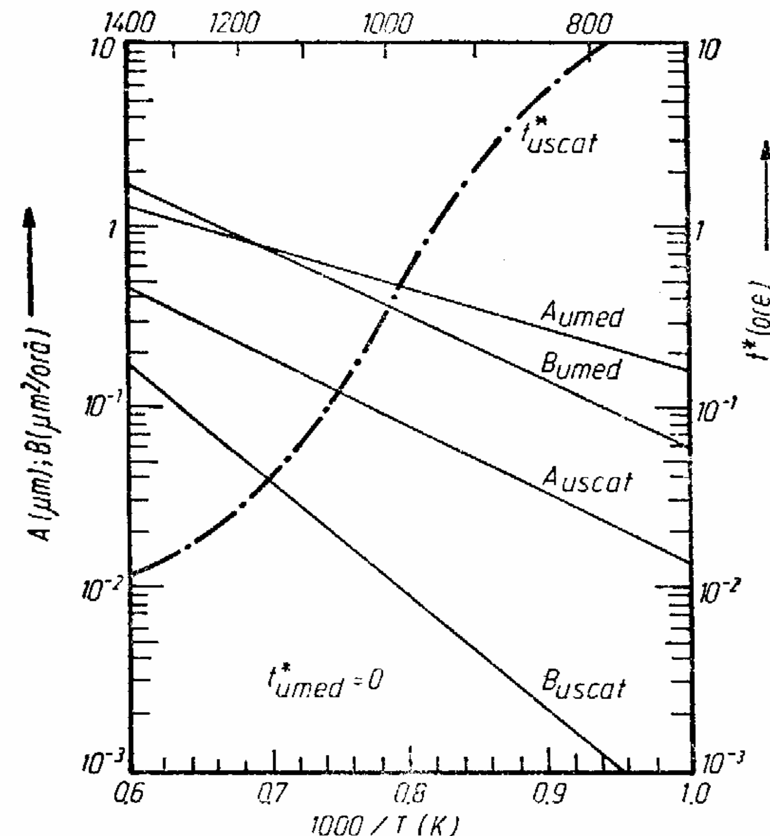


Fig. X.3. Dependența constantelor de oxidare *A* și *B* de temperatură în cazul cînd oxidarea se face în mediu uscat și în mediu umed

10.1.4. EXEMPLU NUMERIC

Ne propunem să găsim ecuația pentru grosimea stratului de oxid în funcție de timpul de oxidare în mediu umed sau uscat la $T = 900$ și $T = 1\,200\ °C$. Din figura X.3 avem :

A_{uscat} (900 °C) $= 5 \cdot 10^{-2}$ μm, A_{uscat} (1 200 °C) $= 2{,}2 \cdot 10^{-1}$ μm,

A_{umed} (900 °C) $= 3{,}5 \cdot 10^{-1}$ μm, A_{umed} (1 200 °C) $= 8 \cdot 10^{-1}$ μm,

B_{uscat} (900 °C) $= 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ μm²/oră, B_{uscat} (1 200 °C) $= 5 \cdot 10^{-2}$ μm²/oră,

B_{umed} (900 °C) $= 2{,}1 \cdot 10^{-1}$ μm²/oră, B_{umed} (1 200 °C) $= 7{,}8 \cdot 10^{-1}$ μm²/oră,

t^*_{uscat} (900 °C) $= 2$ ore ; t^*_{uscat} (1 200 °C) $= 3 \cdot 10^{-2}$ ore.

Introducînd aceste valori în (X. 22) se obține :

$$\left.\begin{aligned} x_0\,(900\,^\circ\mathrm{C}) &= \frac{1}{40}\left[\sqrt{1+6{,}9\,(t+2)}-1\right], \\ x_0\,(1\,200\,^\circ\mathrm{C}) &= \frac{1}{9{,}1}\left[\sqrt{1+4{,}1\,(t+0{,}03)}-1\right], \end{aligned}\right\} \text{ în mediu uscat de oxidare ;}$$

$$\left.\begin{aligned} x_0\,(900\,^\circ\mathrm{C}) &= \frac{1}{5{,}7}\left[\sqrt{1+6{,}9\,t}-1\right], \\ x_0\,(1\,200\,^\circ\mathrm{C}) &= \frac{1}{2{,}1}\left[\sqrt{1+4{,}2\,t}-1\right], \end{aligned}\right\} \text{ în mediu umed de oxidare.}$$

În relațiile de mai sus, t este exprimat în ore, iar x_0 în μm. Dacă $t=1$ oră, atunci

$$\left.\begin{aligned} x_0\,(900\,^\circ\mathrm{C}) &= 0{,}09\ \mu\mathrm{m}, \\ x_0\,(1\,200\,^\circ\mathrm{C}) &= 0{,}14\ \mu\mathrm{m}, \end{aligned}\right\} \text{ în mediu uscat}$$

și

$$\left.\begin{aligned} x_0\,(900\,^\circ\mathrm{C}) &= 0{,}32\ \mu\mathrm{m}, \\ x_0\,(1\,200\,^\circ\mathrm{C}) &= 0{,}58\ \mu\mathrm{m}, \end{aligned}\right\} \text{ în mediu umed.}$$

Din aceste rezultate deducem că viteza de oxidare este mai mare în mediu umed decît în mediu uscat.

10.1.5. METODE PENTRU CREȘTEREA OXIDULUI LA SUPRAFAȚA SILICIULUI

Din analiza cineticii de oxidare rezultă că pentru obținerea straturilor de SiO_2 la suprafața Si se pot utiliza atît tehnici de oxidare în mediu umed cît și procedee de oxidare în O_2 uscat.

Schema unei instalații simple pentru oxidarea Si în vapori de apă este prezentată în figura X.4. Ca sursă de vapori de apă se folosește un vas în care se găsește apă deionizată și care este încălzită suficient pentru a asigura un flux continuu de vapori care trec prin tubul unde sînt fixate plachetele de Si

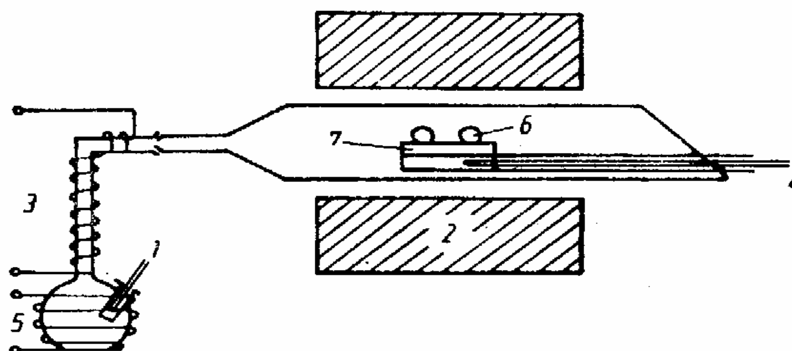


Fig. X.4. Schema instalației pentru oxidarea siliciului în vapori de apă :
1 — termocuplu; 2 — cuptor pentru oxidare; 3 — încălzitor pentru tubul de legătură între vasul cu apă și camera de reacție; 4 — termocuplu; 5 — încălzitor pentru vasul cu apă; 6 — plachete de Si; 7 — suport pentru plachetele de Si

supuse procesului de oxidare. Tubul de legătură de la vasul cu apă pînă la camera de reacție este încălzit astfel încît să nu aibă loc condensarea vaporilor de apă. Baia cu apă, în mod uzual, este menținută la temperatura de 102 °C. Temperatura apei nu influențează în mod vizibil procesul de oxidare a Si.

În figura X.5 sînt prezentate grosimile stratului de oxid în funcție de timp pentru diferite temperaturi de oxidare. La temperaturi în camera de reacție mai mici de 900 °C se observă o abatere de la legea pătratică de oxidare. De asemenea, pentru intervalul de temperaturi cuprins între 900 °C și 1 100 °C, viteza de creștere a stratului de oxid este mai mare, iar după aproximativ 15 minute, cinetica creșterii oxidului intră în regim parabolic.

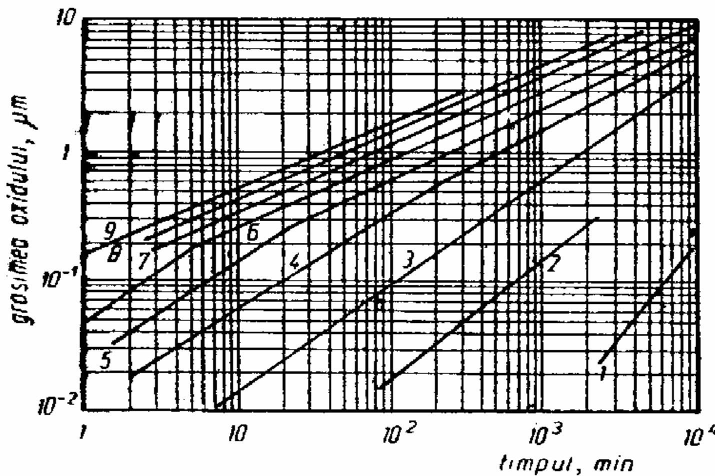


Fig. X.5. Grosimea stratului de oxid în funcție de timp pentru diferite temperaturi de oxidare a siliciului în vapori de apă : 1 — 600 °C; 2 — 700 °C; 3 — 800 °C; 4 — 900 °C; 5 — 1 000 °C; 6 — 1 100 °C; 7 — 1 200 °C; 8 — 1 300 °C; 9 — 1 400 °C [5[

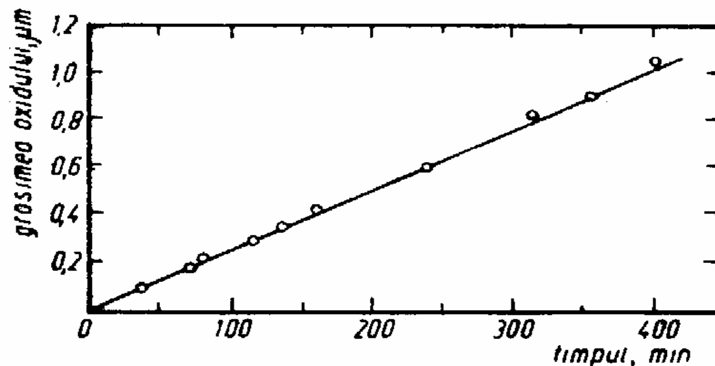


Fig. X.6. Dependența lineară a grosimii stratului de oxid în funcție de timp pentru $p=50$ atmosfere și $T=650$ °C. Viteza de creștere a stratului de oxid este de (25,7±0,8) Å /minut [7]

Uneori, se utilizează oxidarea siliciului la presiuni înalte [7]. În acest caz, instalația de oxidare constă dintr-o cameră metalică care este acoperită în interior cu un strat de metal inert, de exemplu, Au sau Pt și în care se introduce o anumită cantitate de apă și plachetele de Si pentru oxidare. Aici, cinetica creșterii stratului de SiO_2 urmează legea lineară (fig. X.6), iar viteza de creștere este proporțională cu presiunea vaporilor de apă. La presiuni ale vaporilor de apă mai mari decît 100 atmosfere, se observă o abatere de la legea lineară, determinată de disocierea bioxidului de siliciu. La presiuni mult mai înalte, are loc mai mult un proces de decapare a siliciului decît un proces de formare a stratului de oxid. Viteza de creștere a grosimii stratului de oxid în funcție de temperatură și presiune este descrisă de legea empirică [7],

$$v=\frac{dx_0}{dt}=1{,}9\cdot 10^8\,\frac{p}{T}\exp\left(-\frac{1{,}03}{kT}\right), \qquad (X.26)$$

unde v este viteza de creștere în Å/minut, p este presiunea în atmosfere, T este temperatura absolută în K, iar numărătorul exponențialei este exprimat în eV.

Legea pătratică de oxidare a siliciului în atmosferă de vapori de apă în funcție de temperatură se poate scrie sub forma

$$x_0^2=7{,}26\,t\,\exp\left(-\frac{0{,}8}{kT}\right) \qquad (X.27)$$

unde unitățile sînt aceleași ca în formula (X.26).

Oxidarea siliciului în oxigen uscat prezintă particularitatea că, după toate probabilitățile, unitatea oxidantă care difuzează prin stratul de oxid spre interfața oxid-siliciu este ionul de oxigen și nu molecula de apă, ca în cazul

oxidării în vapori de apă. Acest lucru este pus în evidență de faptul că viteza de creștere a stratului de oxid în cazul oxidării uscate poate fi accelerată, sau micșorată, în funcție de polaritatea cîmpului aplicat (fig. X.7).

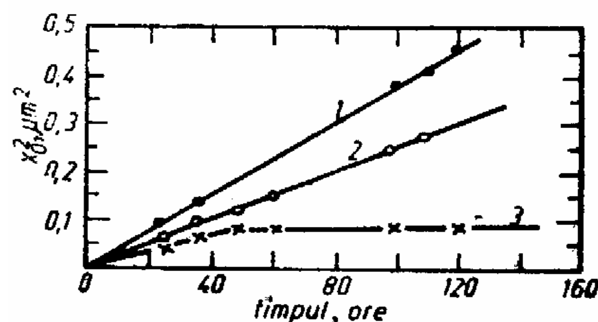


Fig. X.7. Influența cîmpului electric extern asupra creșterii oxidului de siliciu în atmosferă de oxigen uscat la temperatura de 850 °C, cîmpul electric E=10^4 V/cm, presiunea oxigenului=1 atm :

1 — oxidarea în cîmp electric accelerator; 2 — oxidarea în absența cîmpului electric; 3 — oxidarea în prezența cîmpului electric de frînare [8]

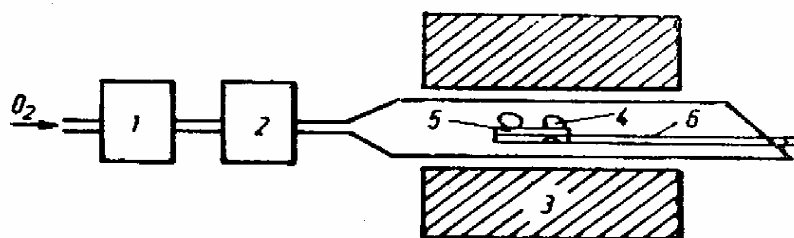


Fig. X.8. Schema instalației pentru oxidare în oxigen uscat :

1 — uscător; 2 — filtru; 3 — cuptor pentru oxidare; 4 — plachete de Si; 5 — suport pentru plachetele de Si; 6 — termocuplu

Schema unei instalații simple pentru oxidarea siliciului în atmosferă uscată de oxigen este arătată în figura X.8. Ca uscător, în schema din această figură, se poate utiliza o capcană răcită cu azot lichid sau un absorbant chimic, iar filtrul este utilizat pentru îndepărtarea particulelor cu dimensiuni mai mari decît 0,5 μm.

Curbele de oxidare sînt prezentate în figura X.9. Rezultatele care se obțin în regiunea temperaturilor înalte sînt descrise bine de formula :

$$x_0^2=21,2t \exp\left(-\frac{1,33}{kT}\right). \quad (X.28)$$

Unitățile utilizate sînt aceleași ca în formula (X.26).

În afară de oxidarea termică, pentru obținerea straturilor subțiri de SiO_2 mai sînt utilizate următoarele trei metode :

— piroliza ;
— evaporarea în vid ;
— pulverizarea catodică.

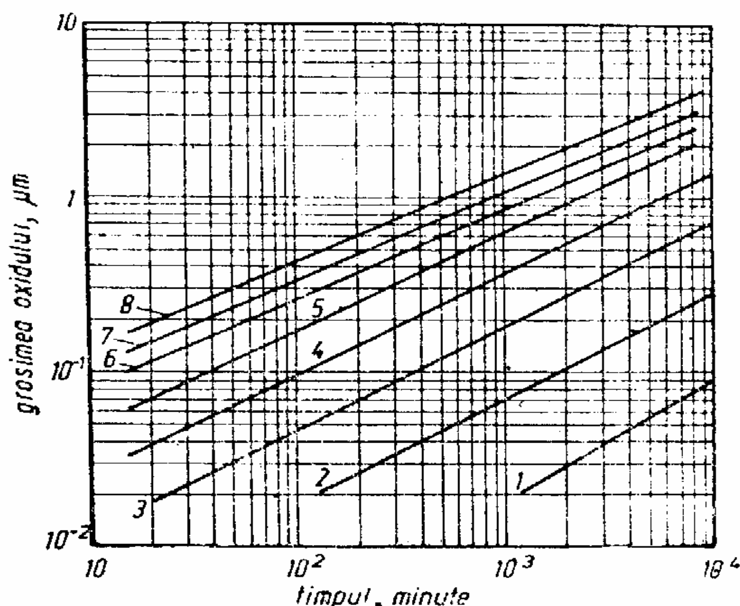


Fig. X.9. Viteza de creștere a oxidului de siliciu în atmosferă de oxigen uscat. Presiunea oxigenului ≃ atm. Temperatura de oxidare, °C :

1 — 700; 2 — 800; 3 — 900; 4 — 1 000; 5 — 1 100; 6 — 1 200; 7 — 1 300; 8 — 1 400 [5]

Avantajul major pe care îl oferă aceste metode constă în faptul că stratul de SiO_2 poate fi crescut pe suporți din Ge, GaAs etc. În continuare, ne vom opri asupra metodei reacțiilor pirolitice pentru obținerea SiO_2.

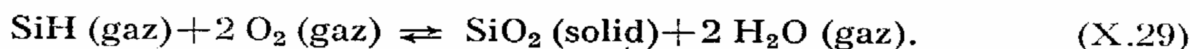
Metoda pirolizei pentru creșterea straturilor de oxizi constă în descompunerea termică a unor compuși organici în care intră siliciul. Instalațiile care

sînt utilizate pentru creşterea SiO_2 prin metoda pirolizei sînt asemănătoare cu cele utilizate la epitaxia din fază gazoasă. În camera de reacţie, unde sînt fixaţi suporţii, se asigură un flux continuu de compus organic al Si şi o anumită temperatură pentru descompunerea termică a moleculelor şi formarea stratului de SiO_2. Aşa cum se poate observa din tabelul X.2, temperatura de formare a vaporilor de organosilani nu este prea mare ($\leqslant 200°$ C), iar temperatura de descompunere a moleculelor organice şi de formare a stratului de SiO_2 este mai mică cu 400 pînă la 600 °C decît în cazul oxidării termice. Acest lucru este important în tehnologia planară, deoarece în procesul de creştere a stratului de oxid sînt evitate unele efecte nedorite, ca redistribuirea impurităţilor sau formarea defectelor structurale.

Tabelul X. 2

Formula chimică	Temperatura de fierbere, °C	Temperatura de descompunere a vaporilor, °C
$Si(OC_2H_5)_4$	167	728—840
$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	161	650—750
$C_5H_{11}Si(OC_2H_5)_3$	198	600—740
$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	234	610—750
$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	111	760—900

Una din cele mai simple reacţii pirolitice şi care este des întîlnită la tehnologia planară este oxidarea silanului în oxigen:



$$SiH\ (gaz) + 2\ O_2\ (gaz) \rightleftharpoons SiO_2\ (solid) + 2\ H_2O\ (gaz). \qquad (X.29)$$

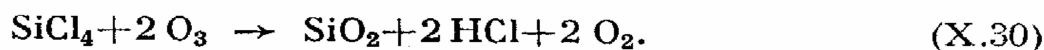
Această reacţie prezintă avantajele:

— nu are loc cu formarea unor radicali organici sau cu degajarea carbonului;

— temperatura substratului pentru creşterea SiO_2 este destul de coborîtă, de aproximativ 300 °C.

De multe ori, creşterea stratului de oxid prin metoda reacţiilor pirolitice se face după o schemă modificată. Vaporii compusului organosilanic sînt trecuţi mai întîi printr-un cuptor cu temperatură înaltă unde are loc descompunerea moleculelor şi apoi vin în camera de reacţie unde se află plachetele de semiconductor, care sînt menţinute la o temperatură mult mai scăzută, de la 95 la 250 °C [9, 10]. Straturile subţiri care se obţin la aceste temperaturi scăzute sînt, de fapt, nişte polimeri organici ai siliciului care, la temperaturi mai mari ale substratului, se exfoliază.

Straturile subţiri de SiO_2 se mai pot obţine şi prin descărcare electrică într-un amestec de gaze din tetraclorură de siliciu şi ozon. Sub acţiunea descărcării electrice are loc reacţia:



$$SiCl_4 + 2\ O_3 \rightarrow SiO_2 + 2\ HCl + 2\ O_2. \qquad (X.30)$$

Plachetele de Ge, Si, GaAs etc. se introduc în camera de reacţie şi se trece mai întîi un flux de oxigen şi argon pentru a curăţa incinta. După aceasta, se trece argon saturat cu vapori de $SiCl_4$ şi se aplică electrozilor din camera de lucru, tensiunea necesară ($\simeq$ 30 kV) pentru a avea loc descărcarea electrică. Vitezele de creştere ale stratului de SiO_2 sînt de aproximativ 5 μm/oră.

10.2. PROPRIETĂŢI FIZICE ALE SISTEMULUI $Si-SiO_2$

Parametrii de funcţionare ai dispozitivelor care au la bază structura $Si-SiO_2$ sînt în mare măsură determinaţi de proprietăţile fizice ale stratului de oxid. Utilizarea stratului de SiO_2 în tehnologia planară pentru protejarea joncţiuni-

lor $p - n -$ și pentru pasivarea suprafețelor, în general — a însemnat un succes important, dar nu a rezolvat în totalitate problema influenței stărilor de suprafață.

Acțiunea stratului de oxid asupra fenomenelor de suprafață este în mare măsură determinată de procedeul tehnologic prin care acesta a fost crescut. De exemplu, oxidarea termică face ca suprafața siliciului să fie de tip n. La începuturile tehnologiei planare, acest lucru nu era cunoscut, dar s-a constatat imediat că la tranzistorii planari de tipul $p-n-p$, curenții inverși sînt mult mai mari decît valorile așteptate, iar la tranzistorii de tipul $n-p-n$ apare efectul de scurtcircuitare între colector și emitor.

Pentru lămurirea proceselor fizice care au loc la interfața $Si-SiO_2$ au fost efectuate numeroase cercetări, deoarece de proprietățile acestei structuri depindeau direct parametrii de funcționare ai dispozitivelor planare.

10.2.1. POTENȚIALUL DE SUPRAFAȚĂ

Așa cum arătam mai sus, stratul de oxid poate influența considerabil proprietățile electrice ale substratului. În cazul Si, se constată că SiO_2 obținut prin oxidare termică modifică în așa fel potențialul de suprafață al semiconductorului, încît suprafața lui se încarcă cu sarcini negative. Modelul suprafeței siliciului în contact cu oxidul termic este arătat în figura X.10 unde se

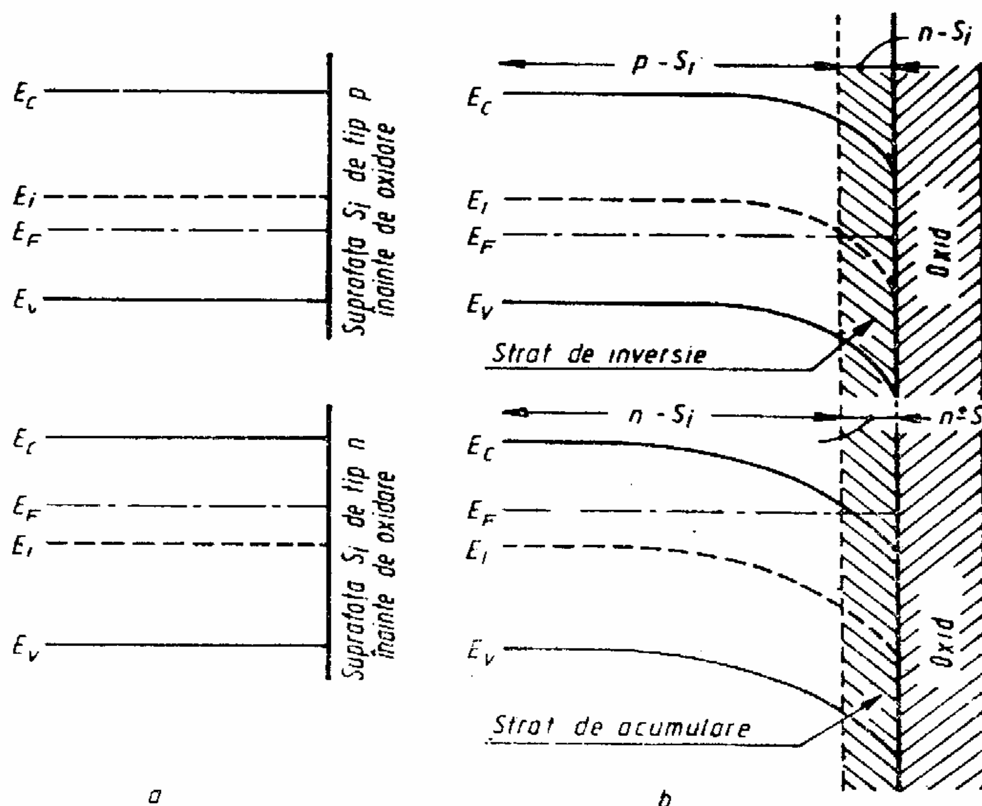


Fig. X.10. Suprafața Si înainte (*a*) și după procesul de oxidare termică (*b*)

poate observa că în modelul obișnuit al zonelor energetice, oxidarea termică curbează zonele energetice în jos. Dacă Si este de tip p, la suprafață se formează un strat de inversie de tip n, iar dacă Si este de tip n, atunci la suprafață se formează un strat de acumulare de tip n^+.

Pentru punerea în evidenţă a stratului de inversie la siliciul oxidat termic se folosesc următoarele metode :

— efectul fotovoltaic de suprafaţă ;
— metoda efectului de cîmp ;
— studiul caracteristicilor $I-V$ ale joncţiunilor $p-n$;
— metoda caracteristicilor $C-V$ ale structurilor MOS.

Cu ajutorul efectului fotovoltaic de suprafaţă se poate pune direct în evidenţă formarea stratului de acumulare sau de inversie la suprafaţa Si în urma oxidării termice. În acest scop se foloseşte instalaţia din figura X.11. Lumina

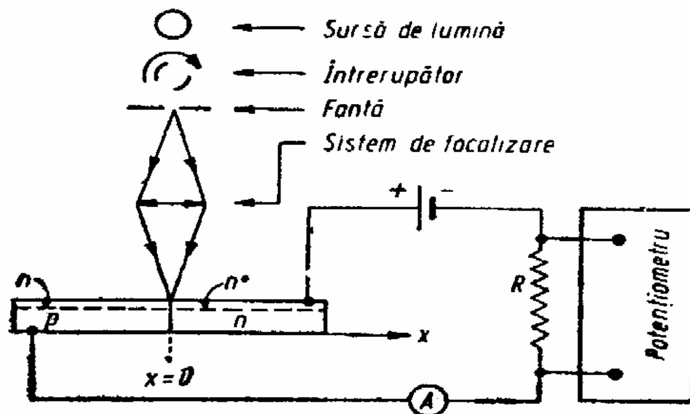


Fig. X.11. Instalaţie pentru măsurarea efectului fotoelectric de suprafaţă în cazul joncţiunilor p—n de siliciu cu oxid termic la suprafaţă

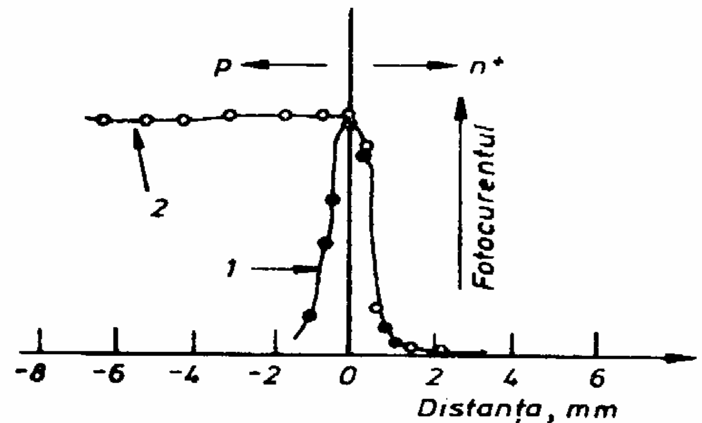


Fig. X.12. Fotocurentul unei joncţiuni p—n de siliciu în absenţa stratului de oxid (1) şi în prezenţa stratului de oxid termic (2) [11]

este focalizată într-o fîşie îngustă pe suprafaţa probei şi se măsoară fotocurentul în funcţie de poziţia fasciculului în raport cu planul joncţiunii $p-n$ alungite. Fotocurentul joncţiunii $p-n$ polarizate invers este maxim cînd fasciculul de lumină cade în regiunea stratului de baraj şi scade cînd fasciculul de lumină se îndepărtează de planul joncţiunii. Dacă la suprafaţa siliciului de tip p se creează în urma oxidării termice un strat de inversie de tip n, atunci fotocurentul trebuie să fie mai mare decît în absenţa oxidului. Aceste raţionamente sînt confirmate de rezultatele experimentale din figura X.12. [11].

Experienţele efectuate cu mai multe tipuri de joncţiuni au condus la următoarele concluzii :

— întotdeauna fotocurentul este mai mare în regiunea p a joncţiunii ;
— odată cu creşterea rezistivităţii siliciului de tip p se observă o creştere a fotocurentului ;
— după îndepărtarea stratului de oxid, fotocurentul suplimentar din regiunea p a joncţiunii dispare.

Aceste rezultate pun în evidenţă formarea stratului de inversie la suprafaţa joncţiunilor $p-n$. Se constată că acest strat de inversie se formează numai în cazul cînd stratul de oxid este crescut prin oxidare termică în atmosferă de oxigen umed, oxigen uscat sau vapori de apă. În cazul creşterii pirolitice a oxidului, formarea stratului este mai puţin pronunţată şi dispare integral dacă oxidul se obţine prin evaporare termică sau pulverizare catodică.

Curbarea zonelor energetice ale Si la interfaţa cu SiO_2 poate fi pusă în evidenţă şi prin metoda efectului de cîmp [12], care constă în măsurarea conducţiei de suprafaţă în funcţie de mărimea şi polaritatea tensiunii aplicate electrozilor pentru a crea un cîmp electric transversal. Prin această metodă se pot obţine informaţii cu privire la natura stărilor de suprafaţă, de exemplu,

dacă sînt rapide sau lente. Rezultatele obţinute prin această metodă [12] au confirmat formarea stratului de inversie în cazul oxidării termice a siliciului.

O altă metodă pentru punerea în evidenţă a stratului de inversie constă în măsurarea caracteristicilor $I-V$ ale joncţiunilor $p-n$ polarizate invers [12]. Curentul care trece printr-o joncţiune $p-n$ este format din două componente :

— curentul de difuzie şi

— curentul de generare-recombinare în stratul de baraj.

La polarizare inversă, prima componentă nu depinde de tensiune, în timp ce curentul de generare-recombinare, conform teoriei, depinde de tensiune după

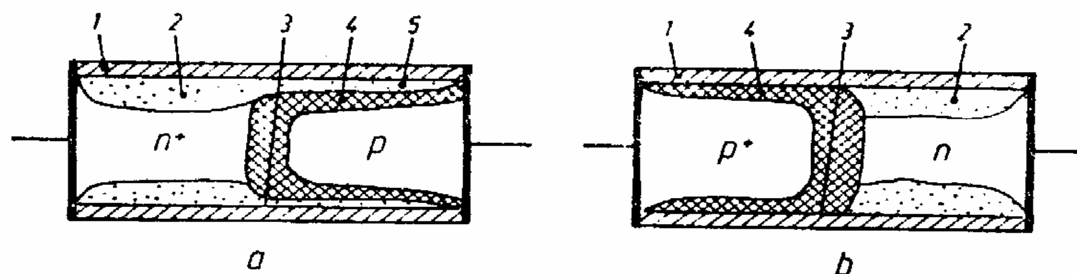


Fig. X.13. Influenţa stratului de oxid termic asupra joncţiunilor $n^+—p$ (*a*) şi $p^+—n$ (*b*) :
1 — strat de SiO_2; 2 — strat de acumulare de tip *n*; 3 — planul fizic al joncţiunii $p—n$; 4 — strat de sărăcire; 5 — strat de inversie

o lege de forma $I_{gr} \sim U^{1/3}$. Practic, o astfel de dependenţă se observă rar. De regulă, în cazul joncţiunilor n^+-p, se observă o dependenţă $I_{gr} \sim U^{\alpha}$, unde $\alpha < \left(\frac{1}{3}\right)$, iar în cazul joncţiunilor p^+-n, se obţine $\alpha > \left(\frac{1}{3}\right)$. Aceste abateri de la teorie sînt, probabil, cauzate de fenomenele care au loc la suprafaţa joncţiunilor. Aşa cum se poate remarca din figura X.13, la joncţiunile de tip n^+-p, în urma creşterii stratului de oxid termic, la suprafaţa joncţiunii în regiunea n^+ se va forma un strat de acumulare de tip *n*, iar în regiunea *p*, se va forma un strat de inversie tot de tip *n*. La polarizare inversă, stratul de sărăcire, care se formează între volumul joncţiunii de tip *p* şi stratul de inversie (fig. X.13. *a*), se va lăţi pînă se ajunge la situaţia cînd stratul de inversie este izolat de regiunea *p* a joncţiunii. Din acest moment, componenta curentului care trece prin stratul de inversie nu mai depinde de tensiunea aplicată. Cealaltă componentă a curentului, inclusiv curentul care trece prin joncţiunea $p-n$ formată între stratul de inversie şi regiunea *p* a joncţiunii, trebuie să depindă de tensiune după legea $I_{gr} \sim U^{1/3}$. Dacă componenta curentului care trece prin stratul de inversie este mai mare decît I_{gr}, atunci pentru curentul total care trece prin joncţiune se va observa o dependenţă de forma $I \sim U^{\alpha}$, unde $\alpha < (1/3)$. În mod analog, se poate explica influenţa oxidării termice asupra caracteristicilor $I-V$, la joncţiunile de tipul p^+-n (fig X.13 *b*).

Cea mai eficientă metodă pentru investigarea fenomenelor fizice care au loc la interfaţa semiconductor-dielectric este metoda caracteristicilor capacitate-tensiune ($C-V$) ale structurilor de tipul metal-dielectric-semiconductor, propusă prima dată în 1962 [13, 14]. Avantajele acestei metode sînt determinate de faptul că este foarte sensibilă atît la prezenţa stărilor de suprafaţă la interfaţa dintre semiconductor şi dielectric, cît şi la distribuţia spaţială a sarcinilor electrice în stratul de dielectric.

Pentru a putea scoate în evidenţă posibilităţile pe care le oferă această metodă, să analizăm diagrama energetică a unei structuri de tipul metal-oxid-

semiconductor (fig. X.14). Folosind notaţiile din figură, pentru tensiunea aplicată între electrodul metalic şi semiconductor, putem scrie relaţia

$$U_G = U_i + U_S + (\psi_M - \psi_S), \tag{X.31}$$

iar sarcina totală din semiconductor, Q_T, este egală cu sarcina aflată pe stările de suprafaţă, Q_{SS}, plus sarcina din stratul de sărăcire, Q_{SC}, adică

$$Q_T = Q_{SS} + Q_{SC}. \tag{X.32}$$

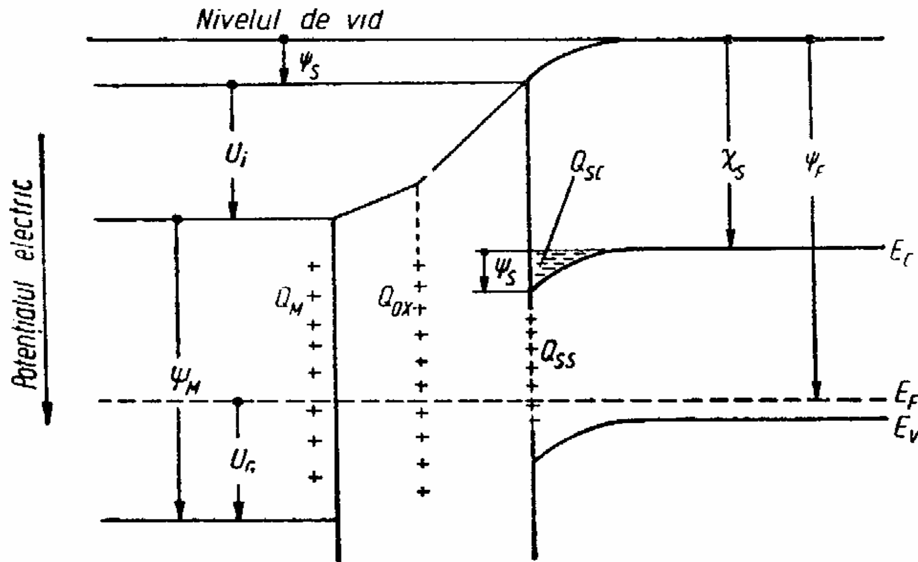


Fig. X.14. Mărimile electrice (sarcină şi potenţial) la o structură MOS reală :

Q_M — sarcina electrică la electrodul metalic; Q_{ox} — sarcina electrică din stratul de oxid; Q_{SS} — sarcina electrică pe stările de suprafaţă; Q_{SC} — sarcina electrică din stratul de sărăcire; ψ_S — potenţialul de suprafaţă al semiconductorului; U_i — căderea de potenţial pe stratul de oxid; $\psi_M = (\varphi_M/q)$, unde φ_M este lucrul de extracţie al metalului; $\psi_F = (\varphi_S/q)$, unde φ_S este lucrul de extracţie al semiconductorului; $\chi_S = (\Phi_S/q)$ unde Φ_S este afinitatea electronică a semiconductorului; U_G — tensiunea aplicată între metal şi semiconductor

Dacă tensiunea aplicată condensatorului MOS se modifică în timp, atunci se pot defini următoarele capacităţi :

— capacitatea structurii MOS,

$$C_{MOS} = (dQ_T/dU_G)\ ; \tag{X.33 a}$$

— capacitatea stratului de oxid,

$$C_{0x} = (dQ_T/dU_i)\ ; \tag{X.33 b}$$

— capacitatea semiconductorului,

$$C_S = (dQ_T/d\psi_S)\ ; \tag{X.33 c}$$

— capacitatea stărilor de suprafaţă,

$$C_{SS} = (dQ_{SS}/d\psi_S)\ ; \tag{X.33 d}$$

— capacitatea stratului de sărăcire,

$$C_{SC} = (dQ_{SC}/d\psi_S). \tag{X.33 e}$$

Dacă presupunem că în stratul de oxid nu sînt sarcini electrice, iar cîmpul electric E_{0x} este distribuit uniform, atunci, conform legii lui Gauss, avem :

$$Q_T = \varepsilon_0 E_{0x} = \varepsilon_0 \frac{U_i}{x_0} = C_{0x} U_i \quad (X.34)$$

unde x_0 este grosimea stratului de oxid, iar ε_0 este constanta dielectrică a oxidului. Din definiţiile (X.33) observăm că

$$C_S = C_{SS} + C_{SC}. \quad (X.35)$$

La o variaţie mică a tensiunii aplicate structurii MOS avem :

$$\mathrm{d}U_G = \mathrm{d}U_i + \mathrm{d}U_S \quad (X.36)$$

şi ţinînd seama de (X.33) obţinem :

$$C_{MOS} = \frac{C_{0x} \cdot C_S}{C_{0x} + C_S}. \quad (X.37)$$

Introducînd notaţiile

$$U_{SC} = \frac{Q_{SC}}{C_{0x}}, \quad U_{SS} = \frac{Q_{SS}}{C_{0x}} \quad (X.38)$$

pentru capacitatea structurii MOS mai putem deduce relaţia :

$$C_{MOS} = C_{0x}\left(1 - \frac{\partial \psi_S}{\partial U_a}\right) = C_{0x} \cdot \frac{\dfrac{\partial U_{SS}}{\partial \psi_S} + \dfrac{\partial U_{SC}}{\partial \psi_S}}{1 + \dfrac{\partial U_{SS}}{\partial \psi_S} + \dfrac{\partial U_{SC}}{\partial \psi_S}}. \quad (X.39)$$

Formula (X.39) este importantă, deoarece dă o dependenţă explicită între capacitatea diferenţială a structurii MOS şi variaţia potenţialului de suprafaţă a semiconductorului.

În cazul particular, cînd frecvenţa semnalului de măsură a capacităţii este aşa de mare încît stările de suprafaţă nu reuşesc să urmărească semnalul, atunci $(\partial U_{SS}/\partial \psi_S) \to 0$ şi formula (X.39) se reduce la :

$$C_{MOS} = C_{0x} \cdot \frac{(\partial U_{SC}/\partial \psi_S)}{1 + (\partial U_{SC}/\partial \psi_S)}. \quad (X.41)$$

Să urmărim dependenţa capacităţii C_{MOS} în funcţie de tensiunea aplicată U_G, la frecvenţe mici ale semnalului de măsură a capacităţii. Pentru simplitate, să presupunem că avem o structură MOS realizată pe siliciu de tip p. Să presupunem că pe electrodul metalic se aplică o tensiune negativă. Deoarece are loc fenomenul de acumulare a golurilor (purtătorilor de sarcină principali) la interfaţa cu SiO_2, rezultă că C_S (capacitatea diferenţială a semiconductorului) este mare şi deci capacitatea structurii MOS este determinată de capacitatea stratului de dielectric [formula (X.37)]. Dacă tensiunea aplicată electrodului metalic creşte, la interfaţa $Si - SiO_2$ apare stratul de sărăcire care acţionează ca un dielectric în contact cu stratul de SiO_2 şi deci capacitatea structurii MOS va scădea. Crescînd în continuare tensiunea electrodului metalic, atunci începînd cu $U_G = U_{inv}$, la suprafaţa semiconductorului se formează un strat de inversie de tip n (purtători de sarcină minoritari) şi capacitatea diferenţială a semiconductorului va creşte, iar conform relaţiei (X.37), în acest caz, $C_{MOS} \to C_{0x}$. Deoarece timpul de relaxare dielectrică al purtătorilor de sarcină minoritari ($\simeq 10^{-2} \div 1$s) este mult mai mare decît pentru purtătorii de sarcină majoritari ($\simeq 10^{-12}$s), rezultă că în regim de inversie, capacitatea semiconductorului va fi influenţată de frecvenţa semnalului.

Venirea purtătorilor de sarcină necesari pentru variaţia sarcinii electrice în stratul de inversie este determinată de o serie de procese fizice ca :

— difuzia din volum spre stratul de sărăcire ;

— generarea şi recombinarea purtătorilor de sarcină în stratul de sărăcire şi pe nivelele de la suprafaţă ;

— schimbarea de purtători de sarcină între nivelele de la suprafaţă şi volumul semiconductorului, prin stratul de acumulare şi sărăcire.

Constantele de timp ale acestor procese depind de mulţi parametri şi sînt destul de mari. Din aceste motive, la frecvenţe înalte, stratul de inversie nu poate urmări semnalul şi capacitatea structurii MOS va fi determinată de capacitatea stratului de oxid şi de capacitatea stratului de sărăcire corespunzător lăţimii maxime a acestuia. Astfel, C_{MOS} va atinge o valoare minimă la valoarea tensiunii de poartă $U_G = U_T$ pentru care apare inversia puternică. Prin urmare, la frecvenţe înalte, capacitatea structurii MOS este formată din capacitatea stratului de dielectric şi capacitatea sarcinii spaţiale a semiconductorului. Cele două capacităţi sînt conectate în serie.

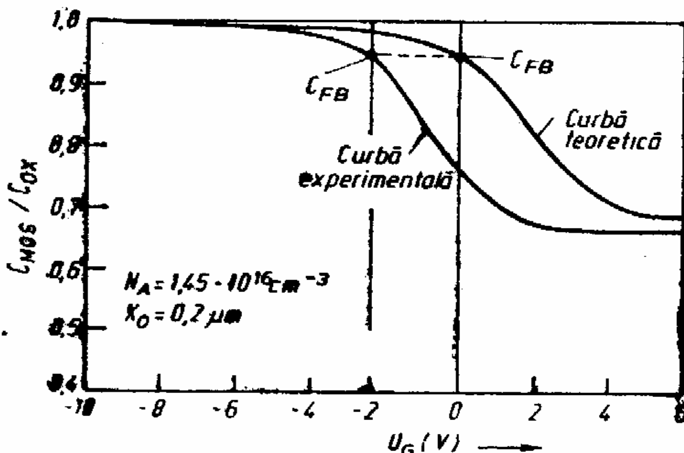


Fig. X.15. Influenţa sarcinilor din oxid şi al diferenţei de lucru de extracţie metal-semiconductor asupra caracteristicilor capacitate-tensiune [18]

Caracteristicile $C-V$ ale structurilor MOS ideale au fost calculate numeric pentru Si [17]. Dacă în volumul stratului de oxid există o sarcină pozitivă sau negativă, atunci caracteristicile $C-V$ se vor translata în raport cu cele ideale astfel încît pentru a obţine aceeaşi capacitate (de exemplu, capacitatea corespunzătoare structurii de benzi netede în semiconductor), tensiunea aplicată electrozilor variază cu cantitatea ΔU corespunzătoare sarcinilor spaţiale Q_0 din oxid, adică

$$Q_0 = C_{FB} \Delta U. \quad \text{(X.42)}$$

Observaţii experimentale asupra deplasării tensiunii de benzi netede sînt date în figura X.15.

Recent a fost propusă o nouă metodă [19] pentru determinarea sarcinilor electrice din stratul de oxid, care are la bază analiza caracteristicilor fotocurent-tensiune ale structurilor MOS.

10.2.2. CAUZELE FORMĂRII STRATULUI DE INVERSIE

Caracteristicile structurilor MOS reale sînt puternic afectate de stările energetice şi de sarcinile electrice de la interfaţa $Si-SiO_2$ sau din stratul de dielectric. Datorită numeroaselor studii efectuate, sistemul $Si-SiO_2$ este unul din cele mai bine cunoscute. Cu toate că o înţelegere de detaliu a multora din proprietăţile sale nu este încă realizată, totuşi posibilităţile de control ale proprietăţilor acestui sistem sînt destul de mari. Stările energetice şi sarcinile electrice în sistemul $Si-SiO_2$ pot fi clasificate astfel :

— stări rapide de suprafaţă, localizate la interfaţa $Si-SiO_2$;

— sarcini electrice de suprafaţă, localizate în apropierea suprafeţei Si la

o distanță de aproximativ 200 Å și care nu se deplasează sub acțiunea cîmpului electric extern ;

— ioni mobili în stratul de SiO_2, care se pot deplasa sub acțiunea cîmpului electric extern ;

— capcane ionizate, care pot apare sub acțiunea radiațiilor tari.

În figura X.16 este prezentată schematic clasificarea stărilor energetice și a sarcinilor electrice în structura MOS.

Stările de suprafață se împart în stări rapide și stări lente. Stările rapide schimbă purtători de sarcină cu zona de conducție sau de valență într-un interval de timp foarte scurt ($\simeq 10^{-3} \div 10^{-7}$ s) și se presupune că sînt localizate la interfața $Si-SiO_2$. Stările de suprafață lente se presupune că sînt localizate pe fața exterioară a stratului de SiO_2, iar constanta lor de timp este mare (minute, ore etc.). Pentru structurile MOS prezintă interes stările localizate la interfața semiconductor-dielectric. Aceste stări de suprafață nu sînt obligatoriu rapide. La temperaturi coborîte, constanta lor de timp poate fi destul de mare.

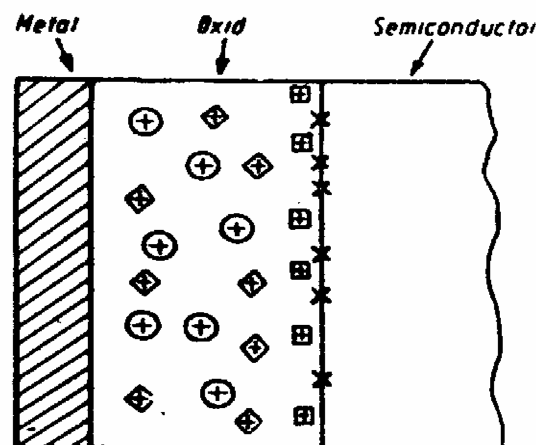


Fig. X.16. Sarcinile și stările asociate sistemului $Si-SiO_2$:
× — stări de suprafață rapide;
⊕ — ioni de impuritate mobili;
◈ — capcane ionizate;
⊞ — sarcini de suprafață

Stările de suprafață rapide pot fi donoare sau acceptoare. Cauza apariției stărilor energetice de suprafață, așa cum au arătat T a m m și S h o c k l e y, constă în întreruperea periodicității rețelei cristaline la suprafața cristalului. Densitatea stărilor este de ordinul densității atomilor la suprafață ($\simeq 10^{15}$ cm^{-2}). Observațiile experimentale asupra suprafețelor obținute prin clivare în vid înalt confirmă această estimare teoretică. Experiențele inițiale, efectuate pe Si oxidat termic, au pus în evidență o densitate a stărilor de suprafață de ordinul a 10^{12} cm^{-2}, iar în experiențele ulterioare s-au găsit densități de ordinul a 10^{10} cm^{-2}. Valorile mai mici ale densităților stărilor de suprafață — în comparație cu estimările teoretice — sînt, probabil, determinate de stabilirea unor legături structurale între SiO_2 și Si.

Trebuie remarcată dificultatea că definirea stărilor de suprafață ca nivele energetice capabile să modifice sarcina electrică la suprafața siliciului nu dă posibilitatea să deosebim stările de suprafață reale de capcanele distribuite uniform în stratul de SiO_2 amorf și care pot modifica sarcina electrică la suprafața Si prin efect tunel. În situații reale, se măsoară o densitate efectivă a stărilor de suprafață care depinde atît de cîmpul electric din SiO_2 cît și de distanța pînă la interfața $Si-SiO_2$.

Pentru explicarea stărilor de suprafață sînt propuse următoarele modele :

— formarea stărilor de suprafață atît datorită defectelor structurale din SiO_2 cît și stabilirii incomplete a legăturilor chimice între Si și SiO_2 ;

— apariția stărilor de suprafață donoare sau acceptoare datorită legăturilor de valență nesatisfăcute ca urmare a oxidării incomplete a Si la interfața $Si-SiO_2$;

— apariția stărilor de suprafață datorită impurităților ionizate din SiO_2, care se află în apropierea interfeței $Si-SiO_2$.

Demonstrarea experimentală a unui model sau altul este dificilă. Experiențele au arătat că în urma tratamentului termic a structurii $Si-SiO_2$ în atmosferă de hidrogen sau de azot umed, la temperatura de 400÷500 °C, densitatea stărilor de suprafață se reduce pînă la 10^{10} cm^{-2}. În felul acesta s-a demonstrat

că hidrogenul participă activ la reacţia de oxidare, difuzînd pînă la interfaţa $Si-SiO_2$ unde formează legături covalente cu legăturile Si nesatisfăcute. Influenţa vaporilor de apă asupra proprietăţilor structurii $Si-SiO_2$ se poate explica prin formarea hidrogenului atomic şi astfel se poate înţelege de ce oxidarea în oxigen uscat dă o densitate a stărilor de suprafaţă mult mai mare decît în cazul oxidării în oxigen umed.

Sarcinile de suprafaţă sînt formate din capcane ionizate şi ioni mobili localizaţi la interfaţa $Si-SiO_2$. Instabilitatea în timp a caracteristicilor structurilor MOS s-a putut explica ţinînd seama de conducţia ionică. Este cunoscut faptul că ionii metalelor alcaline au o mobilitate destul de mare. De exemplu, ionul Na^+, la temperatura $T=200\,°C$ are mobilitatea $\mu=10^{-12}\ cm^2/V\cdot s$ şi în cîmp electric se deplasează spre interfaţa $Si-SiO_2$ unde modifică potenţialul de suprafaţă. Prin urmare, dacă în stratul de dielectric se găsesc ioni ai metalelor alcaline, atunci sub acţiunea cîmpului electric, aceştia se deplasează prin stratul de SiO_2 modificînd mărimea sarcinilor electrice induse în semiconductor şi deci, şi caracteristicile electrice ale structurii MOS vor fi instabile în timp. Îmbunătăţirea condiţiilor tehnologice de creştere a stratului de SiO_2 a făcut posibilă obţinerea unor structuri MOS cu caracteristici stabile în timp, dar şi în aceste condiţii, s-a constatat prezenţa unei sarcini electrice de suprafaţă cu o densitate de ordinul a $1{,}6\cdot 10^{12}$ sarcini elementare/cm^2.

În ce priveşte sarcina electrică de suprafaţă, pot fi formulate următoarele proprietăţi generale ;

— reprezintă o caracteristică intrinsecă a sistemului $Si-SiO_2$ şi nu este determinată de contaminarea ionică ;

— este fixă şi nu se modifică pentru variaţii destul de mari ale potenţialului de suprafaţă (pînă la 0,8 eV) ;

— este localizată în apropierea suprafeţei Si, într-o regiune care se întinde pînă la 200 Å în interiorul stratului de oxid ;

— mărimea sarcinii electrice de suprafaţă depinde de orientarea cristalografică a Si şi descreşte în ordinea $<111> \rightarrow <110> \rightarrow <100>$.

— mărimea sarcinii este puternic afectată de condiţiile de oxidare sau de tratamentele termice ulterioare.

De multe ori, stratul de SiO_2 este utilizat pentru pasivarea dispozitivelor planare pe bază de Si. În acest sens, este interesant de văzut cum acţionează radiaţiile ionizante asupra proprietăţilor fizice ale sistemului $Si-SiO_2$. Numeroase investigaţii efectuate asupra structurii $Si-SiO_2$ iradiate cu diferite tipuri de radiaţii (raze X, raze γ, neutroni, electroni de energie înaltă şi joasă etc.) au pus în evidenţă apariţia unei sarcini pozitive în stratul de oxid şi crearea de stări de suprafaţă rapide la interfaţa $Si-SiO_2$. Originea sarcinii din stratul de oxid este total diferită de cea care apare prin contaminare ionică. Modelul teoretic pentru explicarea apariţiei sarcinii pozitive presupune formarea perechilor electron-gol sub acţiunea radiaţiilor şi interacţiunea lor cu capcanele din stratul de oxid. Se consideră că golurile generate de radiaţie sînt mai puţin mobile decît electronii şi sînt capturate pe capcanele fixe. Electronii sînt scoşi din stratul de oxid de cîmpul electric sau se recombină cu golurile. Dacă structura MOS nu este polarizată în timpul iradierii, atunci sarcina pozitivă care se formează în stratul de oxid nu este prea mare. Efectul poate fi mărit dacă pe poartă se aplică o tensiune pozitivă. Într-adevăr, dacă electronii nu pot pătrunde din siliciu în oxid, golurile sînt capturate de capcane lîngă interfaţa oxid-siliciu, iar electronii generaţi se duc spre electrodul porţii. Sarcina pozitivă din stratul de oxid creşte odată cu doza de iradiere şi apoi intră într-un palier de saturaţie care este cu atît mai mare cu cît tensiunea pe poartă este mai mare [20]. Apariţia sarcinii pozitive în stratul de oxid, evident, modifică caracteristicile electrice

ale structurii MOS și este un efect nedorit. Experimental s-a constatat că sarcina spațială indusă în oxid de către radiații poate fi eliminată relativ usor dacă structura MOS este încălzită la 250 ÷ 300 °C.

Stările de suprafață care apar la interfața oxid-semiconductor, în urma iradierii, determină modificări ale caracteristicilor capacitate-tensiune. Aceste stări de suprafață sînt mai puțin studiate. Se știe că densitatea lor crește proporțional cu densitatea inițială a stărilor de suprafață de la interfața $Si-SiO_2$ și că dispar total sau parțial în urma tratamentelor termice la temperaturi mai mici decît 250 °C.

În scopul îmbunătățirii stabilității dispozitivelor planare cît și pentru reducerea consumului, în tehnologia planară sînt utilizate și alte straturi dielectrice sau chiar combinații ale acestora, care de multe ori sînt mai avantajoase decît sistemul metal-bioxid de siliciu-siliciu.

10.3. ALTE STRATURI DIELECTRICE UTILIZATE ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

10.3.1. COMBINAȚII DE DOUĂ STRATURI DIELECTRICE

Pentru reducerea instabilității parametrilor dispozitivelor MOS, de multe ori, în tehnologia planară sînt utilizate combinații ale stratului de SiO_2 cu straturi de sticlă de fosfor sau plumb. În acest scop, pe fața exterioară a stratului de SiO_2 se realizează un strat subțire de sticlă de fosfor (SiO_2 bogat în P_2O_5). Îmbunătățirea parametrilor structurilor MOS prin acest procedeu se explică prin faptul că solubilitatea metalelor alcaline este mult mai mare în sticla de fosfor decît în bioxidul de siliciu. Prin urmare, sodiul, care este cel mai des întîlnit în stratul de SiO_2, va segrega în sticla de fosfor și ca urmare, el nu mai este disponibil pentru redistribuire sub acțiunea cîmpului electric din stratul de bioxid de siliciu. Rezultatele experimentale realizate cu trasori radioactivi au arătat că concentrația sodiului în sticla de fosfor este cu trei ordine de mărime mai mare decît în stratul de bioxid de siliciu.

Trebuie remarcat faptul că la sistemele cu două straturi dielectrice, de regulă, apare fenomenul de polarizare dipolară. Se poate arăta că această polarizare impune o schimbare a tensiunii de benzi netede a cărei valoare staționară este dată de relația :

$$U_{FB} = -\alpha_p \left(\frac{x_{st}}{x_{0x}}\right) U_p \qquad \text{(X.43)}$$

unde α_p — constantă de proporționalitate, x_{st} — grosimea stratului de sticlă, x_{0x} — grosimea stratului de SiO_2, iar U_p — tensiunea de poartă. Din această relație rezultă că modificarea tensiunii de benzi netede poate avea loc în orice sens, în funcție de polaritatea tensiunii de poartă U_p, care se aplică în cursul procesului de polarizare.

Stratul de bioxid de siliciu mai este utilizat în combinație cu un strat de sticlă de plumb. La acest sistem s-au observat efecte de polarizare considerabile determinate de rearanjarea ionilor de plumb. Cînd se aplică o tensiune de polarizare, ionii de plumb, care inițial sînt distribuiți uniform în stratul de sticlă, se pot rearanja. Anionii sînt mult mai puțin mobili și nu se pot rearanja. Astfel, în stratul de sticlă se formează o sarcină spațială, care va induce în siliciu o sarcină și deci, în mod corespunzător, o modificare a potențialului de suprafață

şi a tensiunii de benzi netede. Acest tip de polarizare este de asemenea simetric, direcţia de deplasare a caracteristicilor capacitate-tensiune va depinde de polaritatea tensiunii de polarizare aplicate structurii MOS [21].

10.3.2. NITRURA DE SILICIU

Un alt dielectric, care este din ce în ce mai mult utilizat atît pentru realizarea unor tipuri de structuri metal-izolator-semiconductor cît şi pentru mascare în procesele de difuzie sau pentru izolarea elementelor în circuitele integrate, este *nitrura de siliciu*, Si_3N_4. Acest dielectric se poate utiliza în combinaţie cu bioxidul de siliciu şi are avantajul că nu poate fi contaminat uşor cu metale alcaline. Dispozitivele metal-izolator-semiconductor construite cu nitrură de siliciu vor fi mult mai stabile decît cele fabricate cu bioxid de siliciu. Nitrura de siliciu prezintă dezavantajul că este mult mai conductivă decît bioxidul de siliciu. Datorită coeficienţilor de difuzie mici ai impurităţilor în Si_3N_4 (în comparaţie cu SiO_2) rezultă şi alte avantaje cînd acest dielectric este utilizat în tehnologia planară, de exemplu, în cursul proceselor de fotolitografiere.

Straturile subţiri de Si_3N_4 pot fi obţinute la temperaturi mai mici şi cu viteze de creştere mai mari decît straturile de SiO_2. Să urmărim în continuare principalele metode de creştere a straturilor de Si_3N_4.

Reacţia dintre Si *şi* N_2 are loc la temperaturi cuprinse între 1 100 şi 1 300 °C conform formulei :



$$3\,Si + 2\,N_2 \rightarrow Si_3N_4. \qquad (X.44)$$

Azotul din această reacţie poate fi înlocuit cu amoniac, care la temperaturi ridicate se disociază şi interacţionează mai uşor cu siliciul decît azotul molecular.

Datorită temperaturilor ridicate în camera de reacţie, această metodă de creştere a straturilor subţiri de Si_3N_4 nu este larg utilizată.

Reacţia dintre silan şi amoniac este des utilizată pentru creşterea straturilor de Si_3N_4, deoarece are loc la temperaturi mult mai coborîte, cuprinse între 700 şi 1 100 °C. Într-un tub de cuarţ prin care curge hidrogen cu debitul de 4 litri/minut se dă drumul la vaporii de silan şi amoniac în proporţie de 1 : 20. Ca urmare a reacţiei dintre silan şi amoniac după formula :



$$3\,SiH_4 + 4\,NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12\,H_2, \qquad (X.45)$$

la suprafaţa plachetelor de Si creşte stratul de nitrură de siliciu. Viteza de creştere a stratului de Si_3N_4 este determinată atît de temperatura suportului cît şi de debitul vaporilor de silan în camera de reacţie.

De regulă, straturile subţiri de Si_3N_4 crescute la suprafaţa plachetelor de Si au o structură amorfă şi numai la temperaturi mai mari de 1 000 °C se obţin straturi cu o structură policristalină.

Reacţia dintre silan şi hidrazină prezintă unele avantaje faţă de reacţia dintre silan şi amoniac, utilizată la creşterea nitrurii de siliciu. Amoniacul nu se descompune la temperaturi mai mici decît 750 °C, în timp ce hidrazina se descompune la temperaturi mai joase, iar temperatura în camera de creştere a Si_3N_4 poate fi coborîtă pînă la 550 °C. Creşterea straturilor subţiri de Si_3N_4 se poate realiza în tuburi de cuarţ prin care se trece hidrogen, silan şi hidrazină.

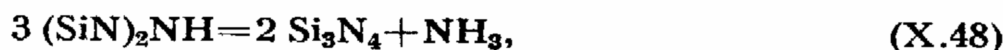
Proporţia dintre silan şi hidrazină se poate varia între limite destul de largi. În camera de creştere au loc reacţiile :



$$SiH_4+N_2H_4=Si(NH)_2+3\,H_2, \quad (X.46)$$



$$2\,Si(NH)_2=(SiN)_2NH+NH_3, \quad (X.47)$$



$$3\,(SiN)_2NH=2\,Si_3N_4+NH_3, \quad (X.48)$$

iar debitul amestecului de gaze trebuie să fie cuprins între 0,5 şi 1 litru/minut.

În figura X.17 este prezentată viteza de creştere a stratului de Si_3N_4 în funcţie de temperatură, pentru cîteva concentraţii ale hidrazinei şi silanului în hidrogen. Aşa cum se poate observa din grafic, viteza de creştere a nitrurii de siliciu începînd cu temperatura de 750 °C rămîne constantă, iar la concentraţii mai mari de hidrazină sau la temperaturi mai mari de 1 000 °C, viteza de creştere se micşorează.

Reacţia dintre $SiBr_4$ *şi* N_2 este uneori utilizată pentru creşterea straturilor de Si_3N_3. În camera de reacţie este necesară temperatura de 960° C, iar debitul amestecului de gaze trebuie să fie în jur de 0,1 litri/minut. Viteza de creştere a straturilor de Si_3N_3 prin această metodă este destul de mare, obţinîndu-se straturi cu grosimi de 10 μm/oră. Pentru a evita formarea oxizilor de siliciu, azotul trebuie purificat cu atenţie înainte de a fi trimis în camera de reacţie, astfel încît să nu conţină oxigen sau vapori de apă.

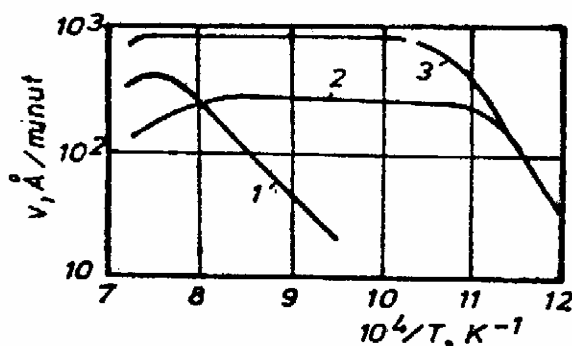


Fig. X.17. Dependenţa vitezei de creştere a stratului de Si_3N_4 în funcţie de temperatură pentru diferite concentraţii ale silanului şi hidrazinei.

1 — SiH_4=0,05%, N_2H_4=1,0%;
2 — SiH_4=0,05%, N_2H_4=0,5%;
3 — SiH_4=0,1%, N_2H_4=0,5%

Dacă stratul de Si_3N_4 este utilizat pentru pasivarea joncţiunilor $p-n$ sau pentru mascare în procesele de difuzie, este de preferat să aibă o structură amorfă, deoarece tensiunile mecanice care apar la interfaţa cu substratul sînt mult reduse în acest caz. Grosimile straturilor de Si_3N_4 utilizate în tehnologia planară sînt mai mici decît ale straturilor de SiO_2, deoarece coeficienţii de difuzie ai impurităţilor în Si_3N_4 sînt mai mici. Pentru majoritatea proceselor tehnologice sînt suficiente grosimi ale straturilor de Si_3N_4 de 0,2 μm. În cazul cînd este utilizată pentru pasivare, nitrura de siliciu mai prezintă avantajul că, faţă de SiO_2, are o conductibilitate mai mare cu aproape un ordin de mărime.

Ca straturi dielectrice pentru realizarea diferitelor dispozitive pe bază de structuri metal-dielectric-semiconductor prezintă interes oxizii unor metale, de exemplu, Al_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5 etc. Aceşti oxizi prezintă avantajul că protejează mai bine decît SiO_2 sau Si_3N_4 interfaţa semiconductor-dielectric, de pătrunderea ionilor metalelor alcaline. Prezintă interes faptul că unii oxizi, ca Al_2O_3 sau TiO_2, se pot obţine la temperaturi mai coborîte prin descompunerea pirolitică a unor compuşi metaloorganici, ca $(C_3H_7O)_3Al$ şi $(C_4H_9O)_4Ti$. Vaporii acestor compuşi sînt introduşi în camera de reacţie cu ajutorul unui gaz transportor.

Cercetările care se efectuează atît în planul tehnologiilor de obţinere a straturilor dielectrice cît şi în planul proprietăţilor fizice sînt importante, deoarece oferă posibilitatea lărgirii gamei dispozitivelor şi circuitelor integrate pe bază de structuri MOS şi îmbunătăţirea calitativă a parametrilor de funcţionare.

BIBLIOGRAFIE

[1] N. A. Kolobov, M. M. Samohvolov. *Difuziia i okislenie poluprovodnikov.* Moskva Metalurghiia, 1975.

[2] B. E. Deal. J. Electrochem. Soc. **110**, 1963, p. 527.

[3] B. E. Deal, A. S. Grove. J. Appl. Phys. **36**, 1965, p. 3770.

[4] A. S. Grove *Fizica şi tehnologia dispozitivelor semiconductoare.* Editura tehnică, 1973.

[5] *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology.* Vol. 1, *Oxidation, Diffusion and Epitaxy.* New Jersey, 1967.

[6] H. F. Wolf. *Silicon Semiconductor Data.* Pergamon Press, 1969.

[7] J. R. Ligenza. J. Electrochem. Soc. **109**, 1962, p. 73.

[8] P. J. Jorgenson. J. Chem. Phys. **37**, 1962, p. 874.

[9] J. A. Klerer. J. Electrochem. Soc. **108**, 1961, p. 1070.

10] J. A. Klerer. J. Electrochem. Soc. **112**, 1965, p. 502.

11] H. Edagawa, Y. Morita, S. Maekawa, Y. Inuishi. J. Phys. Soc. Japan. **17**, 1962, p. 1190.

12] M. M. Atalla, E. Tannenbaum, E. J. Scheibner. Bell System Tech. J. **38**, 1959, p. 749.

13] L. M. Terman. Solid-State Electron. **5**, 1962, p. 285.

14] K. Lehovec, A. Slobodskoy. Phys. Stat. Solidi. **3**, 1963, p. 447.

15] M. Drăgănescu. *Electronica solidului.* Editura tehnică, Bucureşti, 1972.

16] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices.* New York, Wiley, 1958.

17] A. Goetzberger. Bell Syst. Tech. J. **45**, 1966, p. 1097.

18] A. S. Grove, B. E. Deal, E. H. Snow, C. T. Sah. Solid-State Electron. **8**, 1965, p. 147.

19] D. I. Di Maria, Z. A. Weinberg, J. M. Aitken, D.R. Young. Journal of Electronic Materials. **6**, 1977, p. 207.

20] A. S. Grove, E. H. Snow. Proc. IEEE. **54**, 1966, p. 894.

21] E. H. Snow, M. E. Dumesnil. J. Appl. Phys. **37**, 1966, p. 2123.

CAPITOLUL XI

FOTOLITOGRAFIA

11.1. CONSIDERAŢII GENERALE

Fotolitografia a cunoscut o largă dezvoltare în tehnologia planară, atît în ce priveşte automatizarea operaţiilor cît şi din punct de vedere al rezoluţiei. Procesele fotolitografice sînt cunoscute de mult timp în industria poligrafică, iar în electronică sînt utilizate pentru :

— realizarea cablajelor imprimate ;
— construirea dispozitivelor planare discrete ;
— construirea circuitelor integrate.

În tehnologia planară, *fotolitografia* constă dintr-o serie de procese fizico-chimice care au ca scop formarea la suprafaţa unei plachete de siliciu a unui strat protector cu o configuraţie corespunzătoare elementelor discrete sau circuitului integrat. În acest scop, placheta de siliciu oxidată este acoperită cu un material numit *fotorezist*, care în mod normal este solubil, dar cînd este expus la lumină ultravioletă devine insolubil în soluţii de acizi şi baze. Se aşază apoi peste plachetă o foaie de mascare care conţine suprafeţe opace şi transparente, numită *fotomască* sau mai simplu mască şi se expune apoi pastila la lumină ultravioletă. Acolo unde lumina trece prin suprafeţele transparente ale măştii, fotorezistul devine insolubil, iar sub regiunile opace, fotorezistul rămîne solubil şi în consecinţă, poate fi îndepărtat prin dizolvare pentru a lăsa oxidul neacoperit. Acum, dacă se introduce placheta într-o soluţie de acid fluorhidric, oxidul de siliciu neacoperit este înlăturat prin coroziune lăsînd expus liber siliciul, restul oxidului fiind protejat de fotorezistul insolubil. Fotorezistul insolubil se îndepărtează printr-un proces special, pentru a obţine placheta de siliciu oxidat cu ferestre prin care se realizează difuzia impurităţilor.

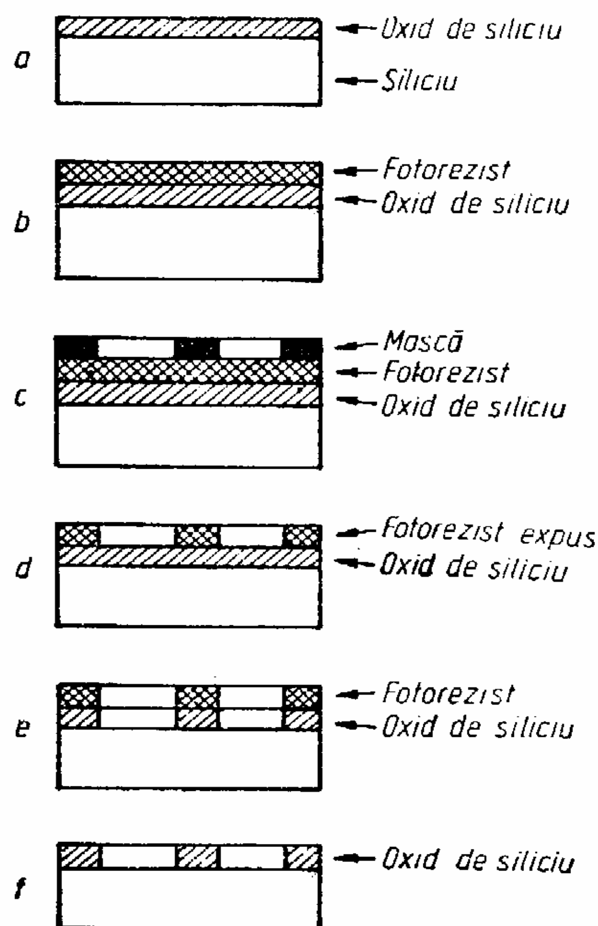


Fig. XI.1. Îndepărtarea selectivă a oxidului de siliciu prin procesul fotolitografic :

a — plachetă de siliciu oxidată; *b* — aplicarea emulsiei de fotorezist; *c* — placheta expusă la lumină prin mască; *d* — îndepărtarea cu solvent a fotorezistului neexpus; *e* — ferestre în oxidul de siliciu, obţinute prin corodare chimică; *f* — fotorezistul îndepărtat

În figura XI.1, sînt prezentate principalele etape ale unui proces fotolitografic. Mai departe, vom urmări în detaliu principalele aspecte legate de procesele fotolitografice utilizate în tehnologia planară.

11.2. FOTOREZISTUL

Prin *fotorezist* se înţelege un material în care, sub acţiunea luminii cu o anumită compoziţie spectrală, au loc reacţii fotochimice ce determină modificări în proprietăţile lui fizice şi chimice. În funcţie de mecanismul reacţiilor şi de particularităţile modificării proprietăţilor fizico-chimice, fotorezistoarele se împart în pozitive şi negative. Dacă solubilitatea regiunii din fotorezist care este expusă la lumină creşte, atunci avem un fotorezist pozitiv. În caz contrar, fotorezistul este negativ. În figura XI.2 se arată formarea stratului protector cu o anumită topografie în cazul fotorezistorului negativ şi pozitiv.

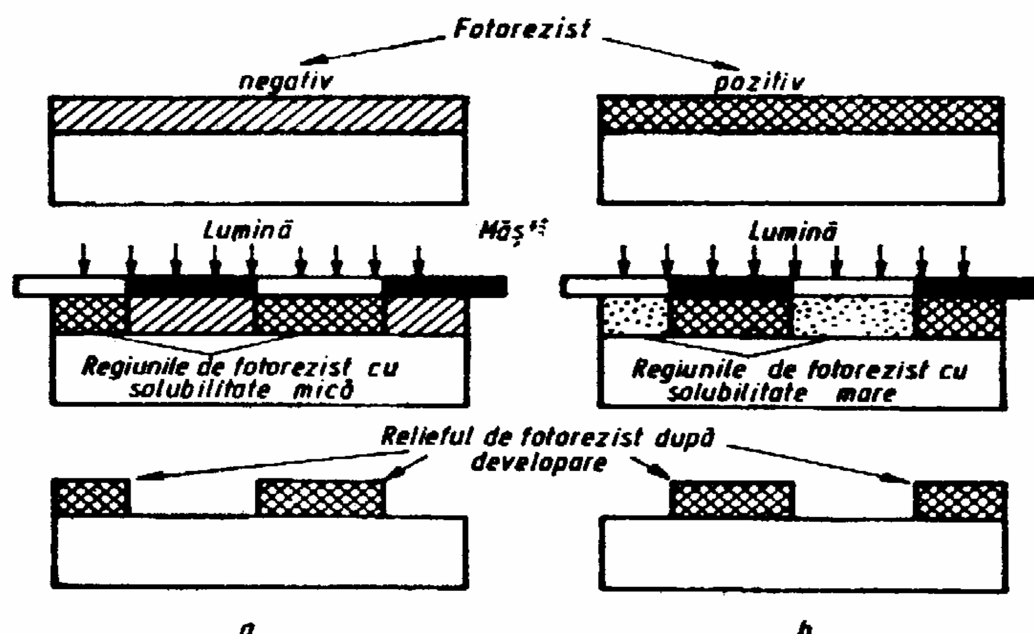


Fig. XI.2. Formarea stratului protector de fotorezist după developare în cazul fotorezistorului negativ (*a*) şi pozitiv (*b*)

Procesele fotolitografice au la bază reacţiile fotochimice în diferite sisteme de substanţe organice care, sub acţiunea radiaţiei luminoase, sînt supuse unor procese de activare. Spre deosebire de activarea termică, activarea fotonică are un caracter selectiv : cuantele de lumină sensibilizează numai anumite molecule din sistemul organic, lăsînd intacte celelalte molecule. Reacţiile fotochimice se supun următoarelor legi :

— modificările fotochimice au loc numai sub acţiunea radiaţiei luminoase absorbite ;

— o cuantă de lumină poate activa numai o singură moleculă ;

— la absorbţia unei cuante de către o moleculă, există o probabilitate finită de ocupare a celui mai coborît nivel al unei stări multiplete ;

— în procesele fotochimice care au loc în soluţii ale compuşilor organici, participă stările multiplete cele mai coborîte.

Absorbţia luminii în fotorezist are loc conform legilor cunoscute, iar diferite transformări fotochimice ale moleculelor sînt determinate de o serie de factori ca :

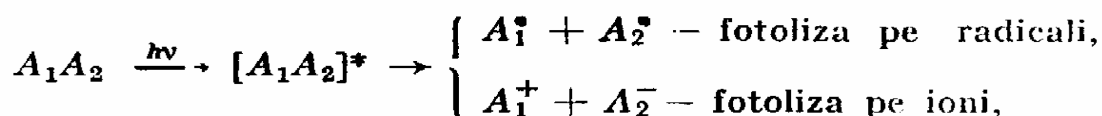
— proprietăţile mediului în care se află molecula ;

— configuraţia chimică a moleculei ;

— condiţiile de iradiere.

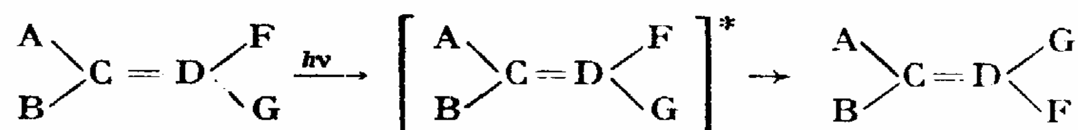
Principalele tipuri de transformări fotochimice pot fi grupate astfel :

— ***fotoliza***, **adică excitarea şi apoi disocierea moleculei în componentele active după schema :**



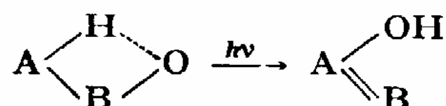
unde A_1A_2 — molecula în starea fundamentală,
$[A_1A_2]^*$ — molecula în starea excitată,
$A_1^\bullet$, $A_2^\bullet$ — radicalii liberi,
A_1^+ A_2^- — ionii din care este formată molecula ;

— ***fotoregruparea*** **atomilor care formează molecula. Dacă în urma absorbţiei unui foton are loc rotirea unui grup de atomi în raport cu alt grup de atomi, după schema :**



atunci fotoregruparea poartă denumirea de ***fotoizomerizare.***

În cazul cînd sub acţiunea radiaţiei absorbite are loc deplasarea unor atomi dintr-o parte a scheletului moleculei în altă parte, de exemplu :



atunci procesul fotochimic poartă denumirea de ***fototraumatizare*** **;**

— ***fotoreunirea*** **moleculei excitate cu altă moleculă poate avea loc conform uneia din relaţiile :**







— ***fotosensibilizarea*** **constă în transmiterea energiei de excitare de la o moleculă la alta sau de la o parte a moleculei la altă parte. De exemplu, fotosensibilizarea cu disociere poate avea loc conform reacţiei :**



unde $\dot{B}^*$ şi $\dot{C}^*$ sînt radicalii liberi în stare excitată ;

— ***fotopolimerizarea*** **are loc cînd moleculele unui monomer se reunesc în macromolecule, formînd verigile lanţului polimeric ;**

— ***fotocondensarea*** **constă în formarea de noi legături în structura moleculei ca urmare a mai multor transformări care au loc sub acţiunea luminii.**

De cele mai multe ori, ca urmare a interacţiunii între radiaţia luminoasă şi fotorezist, au loc mai multe tipuri de reacţii fotochimice.

Predispoziţia moleculelor la transformările fotochimice se poate evalua cu ajutorul unui parametru numit *randament cuantic*, care se defineşte prin relaţia :

$$\gamma_c = \frac{\text{numărul de molecule care au interacţionat cu lumina}}{\text{numărul de fotoni absorbiţi}}.$$

Conform legii lui Einstein, fiecare cuantă de lumină ($h\nu$) determină excitarea unei singure molecule. De aici ar rezulta că randamentul cuantic al unui produs fotochimic este egal cu unitatea. Rezultatele experimentale arată că întotdeauna $\gamma_c \neq 1$. Abaterea parametrului γ_c de la unitate se explică prin aceea că după actul primar al absorbţiei, au loc reacţii secundare care, fie compensează actul primar ($\gamma_c < 1$), fie merg în acelaşi sens ($\gamma_c > 1$).

Materialele fotorezistive sînt sisteme multicomponente care au la bază un polimer în care se adaugă diferite substanţe în scopul obţinerii unor calităţi necesare procesului fotolitografic. Dintre acestea remarcăm :

— sensibilitate mare într-un anumit domeniu spectral ;

— stabilitate la acţiunea unor agenţi chimici ;

— un anumit coeficient de viscozitate şi anumite proprietăţi de udare a substratului pe care trebuie depus stratul de fotorezist.

Pentru majoritatea fotorezistoarelor, ca material de bază se utilizează : alcoolul polivinilic, poliesterii, poliamidele, fenol-formaldehidele, polivinilacetaţii, răşinile epoxidice etc. În literatura de specialitate [1 — 3] sînt descrise multe compoziţii cu proprietăţi fotorezistive, care au un randament cuantic destul de ridicat. În scopul caracterizării materialelor fotorezistive sînt utilizaţi mai mulţi parametri.

11.2.1. FOTOSENSIBILITATEA

Acest parametru se defineşte ca fiind invers proporţional cu cantitatea de energie luminoasă necesară pentru obţinerea în stratul de fotorezist a unui anumit efect fotochimic, care constă în scăderea (fotorezist negativ) sau creşterea (fotorezist pozitiv) solubilităţii regiunilor de fotorezist expuse la iradiere. În acest caz, fotosensibilitatea se defineşte ca fiind dată de relaţia

$$S_{h=h_s} = \frac{1}{E_{h_s} t_{h_s}} = \frac{1}{H_{h_s}} \qquad \text{(XI.1)}$$

unde h_s este grosimea stratului de fotorezist în care a avut loc efectul fotochimic necesar, E_{h_s} este iluminarea (măsurată în W/m^2), iar t_{h_s} este timpul de expunere.

Semnificaţia fizică a acestui criteriu pentru caracterizarea fotorezistului constă în aceea că, cu cît este necesar un timp de expunere mai mic pentru modificarea solubilităţii stratului de grosime h_s, cu atît este mai fotosensibil fotorezistul.

Majoritatea materialelor fotorezistive sînt fotosensibile în regiunea ultravioletă a spectrului, în domeniul lungimilor de undă cuprinse între 300 şi 500 nm. În domeniul lungimilor de undă mai mici, randamentul cuantic al fotorezistului este mai redus şi acest fapt îngreunează procesul de developare. Din aceste motive, sînt preferate materialele fotorezistive cu pragul de absorbţie în domeniul lungimilor de undă mari, unde randamentul cuantic al proceselor fotochimice este mai mare.

11.2.2. PUTEREA DE REZOLUŢIE

Acest parametru caracterizează dimensiunea lineară minimă a elementului, care se obţine cu un sistem dat pentru reproducerea imaginii şi se exprimă fie în dimensiunea lineară minimă, fie în numărul maxim de linii care se pot trasa perpendicular pe o anumită distanţă.

De regulă, se defineşte o putere de rezoluţie a fotorezistului şi o putere de rezoluţie a procesului fotolitografic. De exemplu, puterea de rezoluţie a fotorezistului poate fi de 1 000 linii/milimetru, iar a procesului fotolitografic de numai 500 linii/milimetru. Puterea de rezoluţie a fotorezistului este limitată de granulaţia lui şi de operaţiile tehnologice, în timp ce puterea de rezoluţie a procesului fotolitografic este limitată de o serie de procese fizice, ca difracţia, dispersia sau reflexia luminii în sistemul format din substrat, fotorezist şi fotomască.

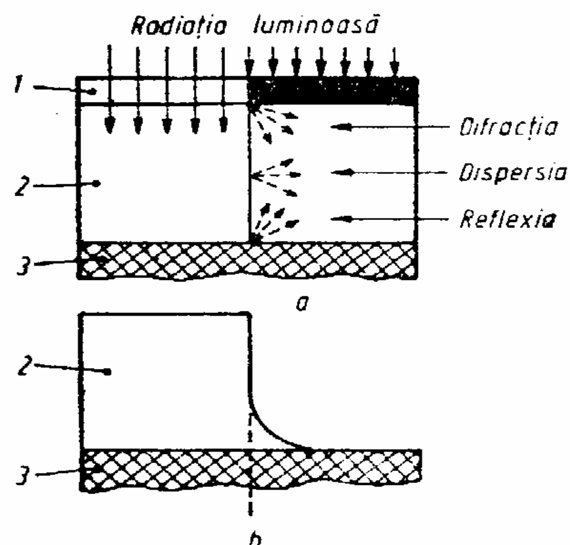


Fig. XI.3. Absorbţia luminii în stratul de fotorezist negativ :
a — regiunile unde acţionează difracţia, dispersia şi reflexia; b — relieful stratului de fotorezist developat; 1 — fotomasca; 2 — stratul de fotorezist; 3 — substratul

Aşa cum se poate observa pe figura XI.3, datorită iluminării parazite a fotorezistului, la graniţa dintre regiunea transparentă şi opacă a măştii, după developare, stratul de fotorezist continuă şi în regiunea obturată.

Rezoluţia procesului de fotolitografiere mai este diminuată şi de faptul că materialul substratului este corodat şi sub stratul de fotorezist. Acest lucru este ilustrat în figura XI.4. Evident, cu cît este mai gros stratul de fotorezist, cu atît se va întinde mai mult, după developare, în regiunea obturată de mască şi cu atît va fi mai slabă rezoluţia procesului fotolitografic.

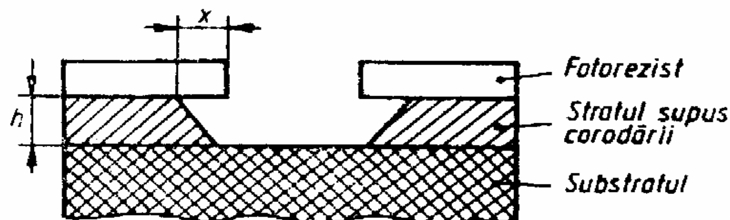


Fig. XI.4. Corodarea sub stratul de fotorezist :
x — adîncimea de pătrundere sub stratul de fotorezist în urma corodării chimice; h — grosimea stratului supus procesului de corodare

11.2.3. STABILITATEA LA ACŢIUNEA AGENŢILOR CHIMICI

Fotorezistoarele trebuie să aibă o stabilitate foarte mare la acţiunea acizilor şi bazelor, deoarece în procesele de corodare chimică sau de depunere electrolitică, stratul protector de fotorezist se află în contact cu agenţi chimici agresivi (HF, HNO_2, H_2SO_4, NaOH, KOH etc). Rezistenţa stratului de fotorezist la acţiunea acizilor sau bazelor este determinată atît de natura polimerului de bază cît şi de substanţele care se adaugă. În practică, se constată că se obţin rezultate bune dacă la compoziţia fotorezistului se adaugă diferite materiale rezistente la acizi, de exemplu, răşini epoxidice. Foarte rezistente la acţiunea acizilor sînt fotorezistoarele care sînt realizate pe bază de cauciuc. Cu astfel de fotorezistoare se poate realiza o corodare chimică a Si pînă la adîncimea de 100 μm.

Unele materiale fotorezistive, în special fotorezistoarele pozitive, sînt sensibile la acţiunea soluţiilor bazice. Acest lucru se explică prin faptul că aceste fotorezistoare au în compoziţia lor răşini fenice, iar în timpul developării se dizolvă şi o parte din stratul de fotorezist care nu a fost expus la lumină.

Stabilitatea fotorezistului la agenţii chimici depinde nu numai de compoziţia chimică, ci şi de grosimea stratului sau de uniformitatea lui. Dacă în pelicula de fororezist sînt pori, goluri sau firicele de praf, atunci decapantul chimic va pătrunde local spre substratul semiconductor care trebuie protejat. Cu cît stratul de fotorezist este mai gros, cu atît probabilitatea de formare a unor defecte structurale macroscopice este mai mare. Adeziunea stratului de fotorezist la substrat, evident, influenţează stabilitatea lui la acţiunea agenţilor chimici. Adesea, stabilitatea stratului de fotorezist este caracterizată prin *factorul de corodare chimică*, definit prin relaţia :

$$k_f = \frac{h}{x} \qquad \text{(XI.2)}$$

unde h — grosimea stratului corodat şi x — adîncimea de pătrundere prin corodare sub stratul de fotorezist (fig. XI.4). Cu cît este mai bună adeziunea fotorezistului la substrat, cu atît este mai mic x şi deci pentru un h dat, avem o stabilitate mai bună la acţiunea agenţilor chimici. Adeziunea fotorezistului la substrat depinde de proprietăţile lui fizico-chimice, dar şi de o serie de operaţii tehnologice (procedeul mecanic de realizare a stratului de fotorezist, uscarea, expunerea, tratamentul termic etc.) în cursul procesului fotolitografic.

Alegerea unui tip sau altul de fotorezist depinde de scopul procesului fotolitografic. Fotorezistoarele pozitive dau o rezoluţie mai bună decît ce'e negative, deoarece în cazul lor nu mai apare fenomenul de aureolare, ca în cazul fotorezistoarelor negative (fig. XI.3 *a*). Avantajele fotorezistoarelor pozitive nu neagă în totalitate necesitatea utilizării fotorezistoarelor negative. Utilizarea ambelor tipuri de fotorezistoare lărgeşte gama proceselor fotolitografice şi în ultimă instanţă, posibilităţile şi avantajele tehnologiei planare.

11.3. OBŢINEREA ŞI UTILIZAREA FOTOMĂŞTILOR

Prin *fotomască* se înţelege o placă de sticlă sau din alt material, pe suprafaţa căreia sînt imprimate desene cu elementele circuitelor integrate (sau ale dispozitivelor planare discrete) dintr-un material opac la radiaţia activă care produce modificări în stratul de fotorezist.

Fotomăştile pot fi de două tipuri : pozitive şi negative. În cazul fotomăştilor pozitive, elementele circuitelor integrate sînt reprezentate prin regiuni opace la radiaţia activă pe un fond transparent, în timp ce la fotoşabloanele negative, configuraţia elementelor de circuit este realizată din regiuni transparente pe un fond opac la radiaţie activă.

Fotoşabloanele utilizate în tehnologia planară trebuie să satisfacă o serie de cerinţe :

— putere de rezoluţie mare. Actualmente sînt utilizate fotoşabloane cu dimensiuni minime ale elementelor desenului pînă la 1 μm sau 0,1 μm ;

— număr mare de imagini pe suprafaţa de lucru. În funcţie de complexitatea circuitului integrat care se realizează pe suprafaţa unui fotoşablon, pot fi reprezentate de la 10 pînă la 10^4 elemente identice ;

— precizie mare în reprezentarea dimensiunilor elementelor din desen şi a distanţelor dintre ele ;

— precizie mare (fracţiune de micron) în poziţionarea succesivă a setului de fotoşabloane necesar pentru realizarea dispozitivelor planare cu mai multe straturi ;

— planeitate bună a feţei de lucru a fotoşablonului. Abaterea de la planeitate nu trebuie să fie mai mare de 0,5 μm ;

— stabilitate mare în timp a desenului şi a dimensiunilor lui.

Operaţiile tehnologice necesare pentru realizarea fotomăştilor pot fi grupate în mai multe etape.

11.3.1. OBŢINEREA ORIGINALULUI DESENULUI

Tehnologia obţinerii fotoşabloanelor este precedată de calcularea elementelor active, pasive şi a conexiunilor care intră în componenţa circuitului integrat. După aceasta, machetele fotoşabloanelor sînt desenate la o scară mult mai mare decît dimensiunile reale ale circuitului. Fiecare machetă a fotoşablonului trebuie să conţină numai acele detalii ale circuitului integrat, care intră într-un singur strat la suprafaţa plachetei de semiconductor.

Deoarece machetele desenate cu tuş dau un contrast slab, desenele originale mărite de 100—1 000 ori sînt realizate pe sticlă acoperită cu un lac netransparent, cu ajutorul unui coordinatograf. În acest fel, desenele se pot realiza cu o precizie de 0,2 pînă la 0,5 mm, iar după o micşorare a originalului de 500 ori se obţine o precizie a desenului pe fotomască de 0,4 pînă la 1 μ. Coordinatografele construite în ultimul timp dau o precizie mult mai bună în desenarea elementelor pe macheta originală.

11.3.2. REDUCEREA DIMENSIUNILOR DESENULUI ORIGINAL

În acest scop sînt utilizate metodele cunoscute din optica geometrică. Micşorarea imaginii desenului original pînă la dimensiunile necesare se realizează în mai multe trepte. În acest scop sînt necesare cel puţin două sisteme de instalaţii : una pentru obţinerea imaginilor relativ mari şi cu o rezoluţie medie, iar alta pentru obţinerea imaginilor mici şi cu o putere de rezoluţie foarte bună. În afară de acestea, mai este necesară o instalaţie pentru multiplicarea imaginilor pentru a obţine fotoşablonul final sub forma unei matrici.

Schema unui proces de micşorare în două trepte care se utilizează în tehnologia obţinerii fotoşabloanelor este arătată în figura XI.5, unde se obţine o demultiplicare a originalului de 200 ori. Dacă originalul trebuie micşorat mai mult de 200 ori, atunci înainte de stadiul final al fotomultiplicării mai trebuie interpusă o instalaţie optică pentru demultiplicare. Pentru obţinerea fotoşablonului etalon sub formă de matrice, instalaţia de demultiplicare este prevăzută cu un sistem optico-mecanic care permite fixarea şi deplasarea plăcii fotografice pe două direcţii perpendiculare. În urma acestor operaţii se obţine fotoşablonul etalon cu dimensiuni ale suprafeţei utile de ordinul a 50×50 mm. În continuare, se fac copii ale fotoşablonului etalon, care apoi sînt multiplicate prin metoda contactului direct utilizată în tehnica fotografică. Cu acest sistem fotomecanic se pot obţine fotoşabloane pînă la 3 μm, cu neregularităţi ale marginilor cuprinse între 0,5 şi 1 μm, iar precizia în pasul de multiplicare este cuprinsă între limitele 1—3 μm.

O altă variantă tehnologică pentru micşorarea şi multiplicarea desenului original este prezentată în figura XI.6. Acest sistem prezintă avantajul că multiplicarea imaginii se realizează automat. Pe un suport transparent sînt fixate lentile mici după o anumită geometrie, iar în focarul acestora este aranjată placa fotografică cu stratul de emulsie fotosensibilă unde se formează imaginile demultiplicate ale originalului. Este uşor de observat că focalizarea

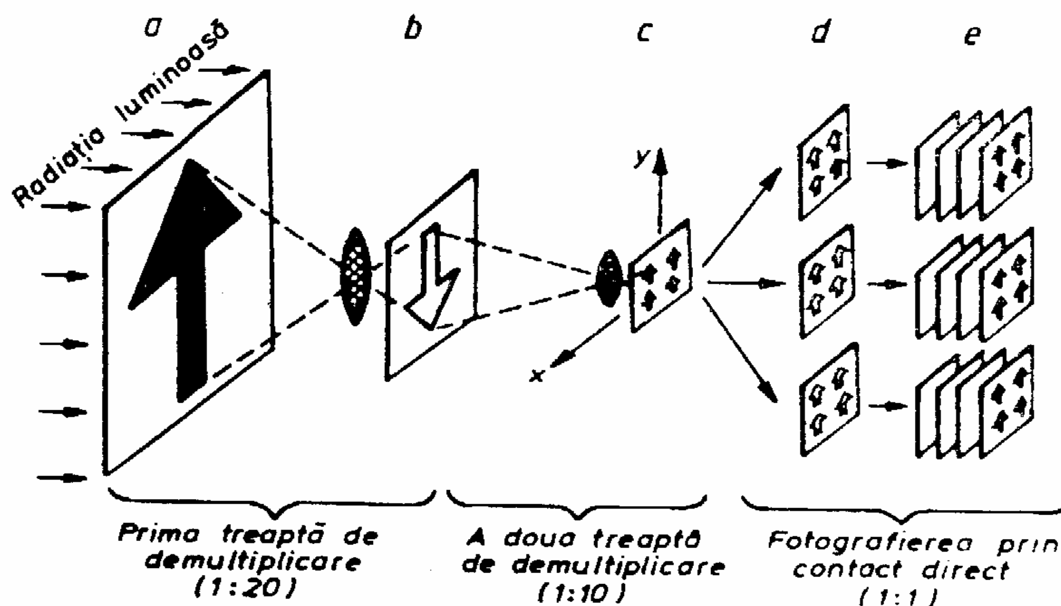


Fig. XI.5. Schema demultiplicării în două trepte, utilizată în tehnologia obţinerii fotoşabloanelor :

a — desenul original (200 : 1) ; *b* — diapozitivul intermediar ; *c* — fotoşablonul etalon (1 : 1) ; *d* — copii ale fotoşablonului etalon ; *e* — fotoşabloanele cu care se lucrează.

în acest sistem se realizează automat, deoarece placa fotografică vine în contact direct cu placa pe care sînt fixate lentilele mici. Sistemul cu lentile pentru multiplicare nu este scump şi se poate realiza uşor prin turnarea sticlei organice într-o formă din cupru. Celulele în care se obţin lentilele sferice se realizează uşor prin presarea pe suprafaţa plană a cuprului a unor bile mici din oţel. Puterea de rezoluţie a acestor lentile este de 400 linii/milimetru în centrul axei optice şi scade pînă la 100 linii/milimetru spre margini. Prin procedeul descris mai sus, s-au construit reţele cu 10^3 lentile. Acesta este şi ordinul de multiplicare al desenului original.

Plăcile fotografice utilizate pentru obţinerea diapozitivelor intermediare şi a fotoşabloanelor trebuie să aibă o putere de rezoluţie mare şi un contrast bun. Pentru aceasta, granulele de substanţă fotosensibilă înglobate în gelatină trebuie să aibă dimensiuni cuprinse între 0,01 şi 0,1 μm. Straturile de emulsie trebuie să aibă o grosime de la 5 pînă la 7 μm şi sînt depuse pe plăci transparente din sticlă sau din metilmetacrilat. Unul din parametrii importanţi pentru plăcile fotografice este *densitatea optică* a regiunilor transparente şi netransparente. Acest parametru se defineşte prin relaţia :

$$D = \log_{10} (I_0/I_t) \qquad \text{(XI.3)}$$

unde I_0 este intensitatea radiaţiei luminoase incidente, iar I_t este intensitatea radiaţiei care a trecut prin placa fotografică. Pentru regiunile netransparente ale fotoşablonului, densitatea optică este cuprinsă între 2 şi 2,5. Pentru regiunile transparente ale fotoşablonului, în cazul ideal, ar trebui să avem $D=0$,

dar, practic, întotdeauna $D \neq 0$. Calitatea fotoşabloanelor este în mare măsură determinată de alegerea regimului optim de developare (timpul şi temperatura de developare).

Fotoşabloanele cu emulsii prezintă o serie de inconveniente : sînt sensibile la acţiunile agenţilor chimici şi nu sînt rezistente din punct de vedere mecanic. Pentru a înlătura aceste neajunsuri, s-a pus problema realizării fotoşabloanelor în care desenul, care reprezintă anumite elemente ale circuitului integrat, să fie realizat într-un strat subţire de metal, prin procedeul corodării chimice. În acest scop sînt larg utilizate straturile subţiri de crom obţinute prin evaporare termică în vid pe suporţi de sticlă optică. În cazul măştilor cromate, desenele se obţin prin tehnica fotolitografică obişnuită. Fotoşabloanele cromate prezintă următoarele avantaje :

— sînt de 100 de ori mai rezistente la acţiunile mecanice decît fotoşabloanele cu emulsii ;

— au o adeziune bună la substratul de sticlă ;

— asupra lor nu acţionează solvenţii organici;

— prin corodare chimică se obţin margini netede ;

— au o putere de rezoluţie mult mai mare decît măştile cu emulsii.

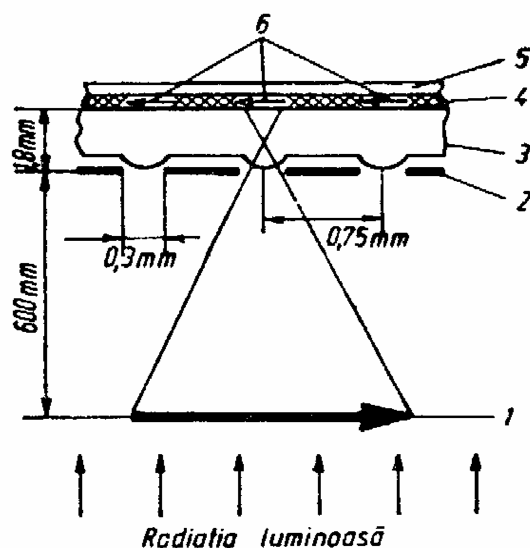


Fig. XI.6. Obţinerea imaginii multiplicate prin metoda camerei multilentilare: 1 — originalul; 2 — placă cu aperturi; 3 — placă din sticlă organică cu lentile sferice; 4 — emulsia fotosensibilă; 5 — placă fotografică; 6 — imagine multiplicată

Apariţia fotoşabloanelor cromate a însemnat un pas important în tehnologia fotolitografică, dar s-a constatat că ele prezintă şi unele neajunsuri. În acest sens, menţionăm reflexia parazită a luminii pe stratul subţire de crom, care duce la micşorarea puterii de rezoluţie în timpul expunerii fotorezistului la radiaţia luminoasă activă. Un alt neajuns, care se manifestă şi în cazul fotoşabloanelor cu emulsii, constă în faptul că poziţionarea acestora nu poate fi controlată vizual. Evident, pentru a înlătura aceste neajunsuri, trebuie găsite alte materiale care, sub formă de straturi subţiri, să aibă o densitate optică mare în regiunea ultravioletă a spectrului şi să fie transparente în vizibil. Rezultatele experimentale au arătat că aceste cerinţe pot fi satisfăcute de straturile subţiri din oxidul de fier (Fe_2O_3) [4], care pot fi obţinute fie prin metoda evaporării în vid, fie prin metoda descompunerii termice a pentacarbonatului de fier $Fe(CO)_5$ în atmosferă de oxigen. Din oxidul de fier se pot realiza fotoşabloane cu o dimensiune minimă a desenului de 1 μm, care au o rezistenţă mecanică şi chimică bună şi sînt transparente (30%) în regiunea vizibilă a spectrului. Grosimea stratului de oxid de fier trebuie să fie de ordinul a 250 nm, iar corodarea chimică se recomandă a se face cu acid fosforic la temperatura de 50 °C.

Cercetările efectuate cu oxizii altor metale în scopul găsirii unor straturi bune pentru construirea fotoşabloanelor au arătat că una din variantele optime constă în utilizarea unor straturi formate din oxid de fier (10 mol. %) şi oxid de vanadiu (V_2O_5) (90 mol. %) [4].

Straturile subţiri de oxizi reflectă cam 10—15% din radiaţia incidentă în domeniul spectral cuprins între 300 şi 400 nm şi au densitatea optică $D \simeq 2 \div 2{,}5$. Avantajul mare pe care îl prezintă fotoşabloanele din straturi de oxizi faţă de cele cromate constă în faptul că poziţionarea lor este simplă şi precisă.

11.4. FOTOLITOGRAFIA ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

Utilizarea fotolitografiei în tehnologia dispozitivelor pe bază de semiconductori a dus la rezolvarea unor probleme de ordin constructiv destul de complicate : reproductibilitatea și precizia geometriei joncțiunilor $p-n$; realizarea contactelor ohmice și a conexiunilor la dimensiuni mici ; difuzia locală ; realizarea circuitelor integrate etc.

Procesul tehnologic al fotolitografiei poate fi analizat în mai multe etape :
— curățarea și degresarea substratului ;
— depunerea stratului de fotorezist pe suprafața plachetei ;
— uscarea fotorezistului ;
— poziționarea fotoșablonului și expunerea ;
— developarea și argăsirea termică a fotorezistului ;
— corodarea chimică a stratului de SiO_2 prin ferestrele făcute în stratul de fotorezist ;
— îndepărtarea stratului de fotorezist.

Principalele operații ale unui proces fotolitografic în scopul corodării stratului de SiO_2 în anumite regiuni la suprafața unei plachete de Si sînt prezentate schematic în figura XI.7.

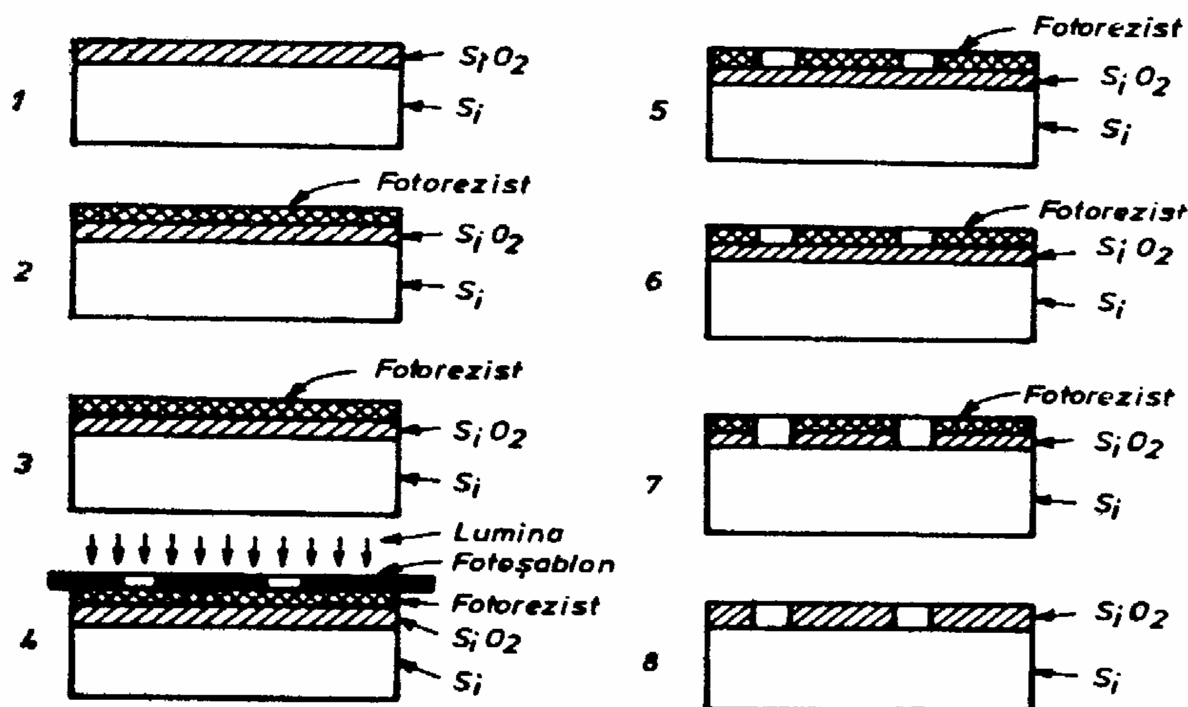


Fig. XI.7. Principalele etape ale unui proces fotolitografic :
1 — curățarea și degresarea stratului; 2 — formarea stratului de fotorezist; 3 — uscarea stratului de fotorezist; 4 — poziționarea fotoșablonului și expunerea fotorezistului; 5 — developarea fotorezistului expus; 6 — argăsirea fotorezistului; 7 — corodarea chimică a stratului de SiO_2 prin ferestrele făcute în stratul de fotorezist; 8 — îndepărtarea stratului de fotorezist

În funcție de necesitățile practice, ca substrat se poate alege fie o folie metalică, fie un dielectric (sticlă, ceramică etc.) pe suprafața căruia este depus un strat din materialul utilizat pentru construirea componentelor electronice active sau pasive. În tehnologia circuitelor integrate, ca substrat se alege un cristal semiconductor în volumul căruia, după o anumită geometrie, trebuie făcute difuzii, corodări chimice și apoi se depun la suprafață, tot după o anumită geometrie, straturi metalice sau dielectrice.

Prelucrarea suprafeţei substratului este o etapă importantă în procesul fotolitografic.

Pregătirea substratului pentru depunerea stratului de fotorezist constă în prelucrarea lui fizico-chimică şi spălarea de mai multe ori în scopul degresării şi al îndepărtării firicelelor de praf. Degresarea se face în solvenţi organici (tricloretilenă, tetraclorură de carbon etc.), iar spălarea se face în acetonă, alcool etilic şi apoi, în apă deionizată.

Formarea stratului de fotorezist la suprafaţa substratului joacă un rol important, deoarece determină în ultimă instanţă calitatea procesului fotolitografic. O serie de parametri ai stratului de fotorezist, ca grosimea şi uniformitatea în grosime, determină în ultimă instanţă atît puterea de rezoluţie a procesului fotolitografic cît şi calitatea dispozitivelor obţinute prin tehnologia planară. Pentru depunerea straturilor de fotorezist sînt utilizate următoarele tehnici :

— cufundarea substratului în soluţie de fotorezist ;
— centrifugarea ;
— pulverizarea.

Obţinerea stratului de fotorezist prin metoda cufundării nu este larg utilizată în tehnica fotolitografică, deoarece prezintă o serie de neajunsuri : neuniformitatea stratului în grosime, acoperirea substratului pe ambele feţe cu fotorezist, imposibilitatea de a controla grosimea stratului de fotorezist etc.

Metoda centrifugării pentru obţinerea straturilor subţiri de fotorezist dă rezultate bune şi este larg utilizată. În esenţă, metoda constă în turnarea unei anumite cantităţi de fotorezist pe suprafaţa substratului, care este apoi centrifugat. Grosimea stratului de fotorezist h este invers proporţională cu viteza unghiulară ω a centrifugei şi distanţa R pînă la axa de rotaţie şi direct proporţională cu viscozitatea cinematică γ_f şi debitul Q_f de fotorezist care vine pe suprafaţa substratului. Din egalarea forţelor centrifuge cu forţele de frecare cauzate de viscozitatea fotorezistului se poate arăta că :

$$h=\left(\frac{3}{2\pi}\cdot\frac{Q_f\gamma_f}{R\omega}\right)^{1/3}. \quad \text{(XI.4)}$$

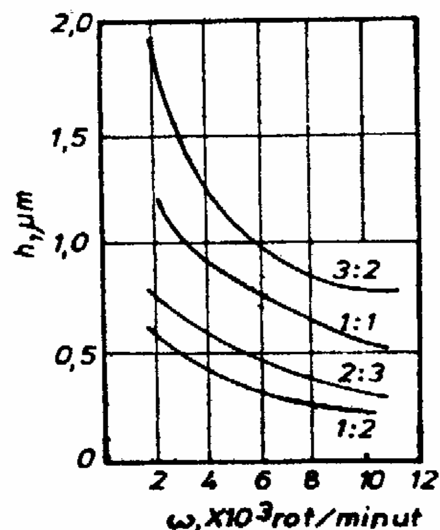


Fig. XI.8. Dependenţa grosimii stratului de fotorezist de viteza de rotaţie, pentru diferite proporţii fotorezist-diluant

Aşa cum se poate observa din figura XI.8, pentru aceeaşi viteză de rotaţie a centrifugei, stratul este cu atît mai subţire cu cît fotorezistul este mai diluat. Distribuţia radială a fotorezistului nu este uniformă. Spre marginea substratului, stratul de fotorezist este mai gros.

Obţinerea stratului de fotorezist prin metoda pulverizării înlătură o serie de neajunsuri ale metodei centrifugării. În acest caz, stratul de fotorezist se formează prin reunirea picăturilor mici care sînt pulverizate pe suprafaţa substratului. Metoda pulverizării, în comparaţie cu alte metode, prezintă o serie de avantaje : permite controlul precis al grosimii stratului de fotorezist, măreşte adeziunea la substrat, reduce la minim defectele şi tensiunile mecanice în stratul de fotorezist.

Uscarea este etapa care încheie procesul de formare a stratului de fotorezist şi se face în două etape. În prima etapă, stratul de fotorezist este ţinut timp de 10÷15 minute la o temperatură relativ joasă (temperatura camerei)

cînd are loc evaporarea lentă a solventului şi împachetarea macromoleculelor polimerului din care este făcut fotorezistul. Etapa a doua de uscare durează $20 \div 60$ minute şi se face la temperaturi cuprinse între 100 şi 150 °C. Acum are loc evaporarea intensă a solventului şi trecerea macromoleculelor polimerului în starea corespunzătoare minimului energiei libere. Această trecere fiind un proces de relaxare, uscarea nu trebuie făcută rapid, deoarece pot apare tensiuni mecanice în stratul de fotorezist. Uneori, uscarea fotorezistului se realizează în infraroşu sau în vid.

Expunerea fotorezistului se face în instalaţii care conţin : sursa de lumină , dispozitive pentru fixarea substratului şi fotoşablonului, dispozitive pentru poziţionare, dispozitiv pentru controlul poziţionării. Precizia în poziţionarea fotoşablonului este determinată de puterea de rezoluţie a sistemului optic folosit. Sursele de lumină utilizate trebuie să aibă o intensitate a radiaţiei în regiunea ultravioletă a spectrului suficient de mare pentru a produce reacţii fotochimice în stratul de fotorezist.

Imaginea desenului poate fi transpusă pe stratul de fotorezist care acoperă placheta de semiconductor atît prin metoda contactului direct între fotoşablon şi fotorezist, cît şi prin metoda proiecţiei optice. Sînt cunoscute trei procedee tehnice pentru realizarea fotolitografiei prin metoda proiectării imaginii de pe fotoşablon pe stratul de fotorezist :

— metoda proiecţiei simultane a tuturor desenelor de pe mască ;

— metoda transpunerii succesive a elementelor care formează desenul de pe mască ;

— metoda desenării imaginii pe stratul de fotorezist cu un fascicul de raze ultraviolete de diametru mic.

Transpunerea imaginii prin metoda proiecţiei duce la înlăturarea neajunsurilor pe care le prezintă metoda contactului direct între fotoşablon şi fotorezist. Dintre avantajele pe care le oferă metoda proiecţiei menţionăm :

— simplifică şi măreşte precizia poziţionării ;

— reduce substanţial uzarea fotoşabloanelor ;

— măreşte productivitatea procesului fotolitografic.

În figura XI.9 sînt prezentate trei variante ale instalaţiilor optice pentru realizarea fotolitografiei prin metoda proiecţiei.

În figura XI.9 *a*, fotoşablonul *4* este iluminat de sursa *1* prin condensorul *2* şi filtrul *3*. Imaginea fotoşablonului *4*, după ce se reflectă pe oglinda semitransparentă *7*, trece prin obiectivul de proiecţie *5* şi se formează pe placheta de semiconductor *7* acoperită cu stratul de fotorezist. În planul ecranului *10*, cu ajutorul microscopului *9* se poate observa structura suprafeţei plachetei semiconductoare şi imaginea fotoşablonului. În acest moment, se realizează poziţionarea. Avantajul acestei instalaţii constă în faptul că nu trebuie efectuate operaţii suplimentare prin trecerea de la poziţionare la expunere.

La instalaţiile de tipul celor arătate în figura XI.9 *b*, poziţionarea fotoşablonului se face cu ajutorul microscopului *9* pe oglinda *8*.

Este uşor de observat că aceste două tipuri de instalaţii prezintă unele neajunsuri, atît în precizia de poziţionare cît şi în ce priveşte claritatea imaginii fotoşablonului. Aceste insuficienţe sînt parţial înlăturate de instalaţiile optice care folosesc principiul reflexiei inverse (fig. XI.9 *c*). Radiaţia ultravioletă de la sursa *1*, prin condensorul *2* şi filtrul *3*, vine pe fotoşablonul *4* şi apoi trece prin obiectivul *5* şi este reflectată de oglinda semitransparentă *7* pe placheta de semiconductor *6*. Pentru poziţionare, sursa de lumină *1* şi conden-

sorul 2 sînt înlocuite cu microscopul 9 și așa cum se poate observa din figura XI.9 *c*, pentru iluminarea suprafeței plachetei de semiconductor mai este necesară o sursă de lumină și un condensor.

Actul final al formării imaginilor în stratul de fotorezist constă în prelucrarea cu reactivi corespunzători și în îndepărtarea porțiunilor iradiate (pentru fotorezistorul pozitiv) sau neiradiate (pentru fotorezistorul negativ). Procesele fizico-chimice care au loc în cursul developării fotorezistului negativ diferă de

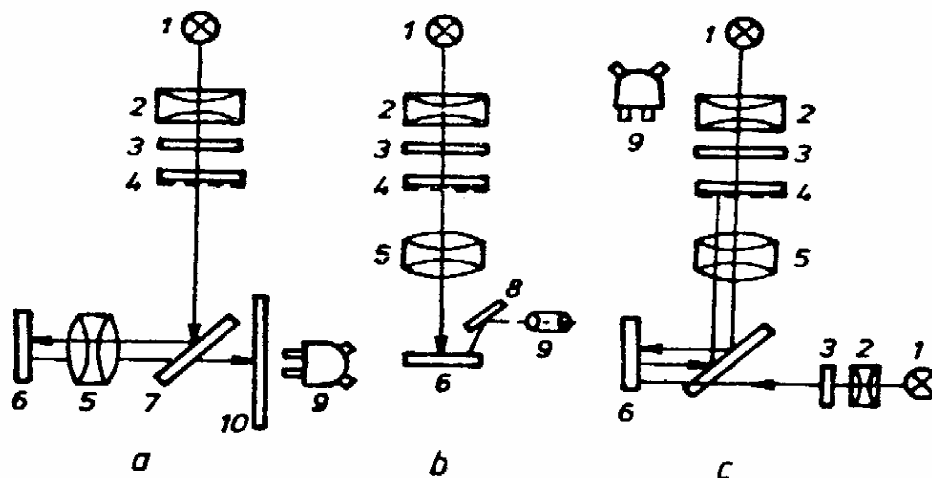


Fig. XI.9. Variante ale instalațiilor optice pentru realizarea fotolitografiei prin metoda proiecției :
a — metoda proiecției și poziționării simultane; *b* — metoda poziționării în spațiul imaginii; *c* — metoda reflexiei inverse; *1* — sursa de lumină; *2* — condensor; *3* — filtru; *4* — fotoșablon; *5* — obiectiv; *6* — placheta de semiconductor cu stratul de fotorezist; *7* — oglindă semitransparentă; *8* — oglindă; *9* — microscop; *10* — ecran

cele care au loc în cazul fotorezistului pozitiv. Developarea fotorezistului negativ este un proces fizico-chimic tipic pentru dizolvarea polimerilor. În cazul fotorezistului pozitiv, procesul developării este mult mai complicat și constă în interacțiunea chimică a produselor fotolizei și a rășinilor fenolice cu diferite compoziții alcaline și în îndepărtarea fizico-chimică a produselor reacției.

În cursul procesului de developare, spălare și uscare a fotorezistului negativ au loc următoarele fenomene :

— difuzia moleculelor solventului spre regiunile expuse și neexpuse ale stratului de fotorezist ;

— îngroșarea regiunilor expuse și neexpuse ;

— dizolvarea porțiunilor neexpuse și trecerea moleculelor polimerului din care este realizat fotorezistul în volumul solventului ;

— formarea imaginii elementelor ;

— curățarea regiunilor neexpuse de resturile de fotorezist ;

— evaporarea solventului din stratul de fotorezist expus și revenirea lui la dimensiunile geometrice inițiale.

Developatorul pentru fotorezistul negativ trebuie să aibă o putere mare de dizolvare pentru regiunile neexpuse și o acțiune minimă asupra regiunilor de fotorezist expuse. Durata de expunere a fotorezistului poate influența considerabil calitatea imaginilor obținute. Dacă fotorezistul nu este expus suficient, atunci regiunile expuse se pot dizolva. Procesul de developare este destul de dificil cînd, atît dimensiunile elementelor din circuitul integrat, cît și distanțele dintre ele sînt foarte mici, deoarece fotorezistul neexpus se îndepărtează destul de greu în cursul procesului de spălare. Pentru fotorezistul nega-

tiv expus în condiţii optime, depăşirea timpului de developare nu este periculoasă, iar procesul de developare se poate automatiza.

După developare, placheta de semiconductor pe care se află desenul de fotorezist este supusă unui tratament termic (210—250 °C), în urma căruia are loc uscarea şi întărirea polimerului din care este format fotorezistul.

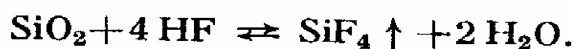
Corodarea (decaparea) chimică joacă un rol important în tehnologia planară. Decapanţii utilizaţi în fotolitografie trebuie să fie selectivi, adică dizolvînd un anumit strat de material, ei nu trebuie să acţioneze asupra stratului următor. Corodarea selectivă a materialelor trebuie să satisfacă o serie de condiţii :

— nu trebuie să deformeze dimensiunile geometrice ale elementelor care formează dispozitivele planare ;

— să asigure îndepărtarea materialului şi a produselor reacţiilor din regiunile neprotejate de fotorezist ;

— decapanţii chimici trebuie să aibă o selectivitate cît mai bună, pentru a nu interacţiona cu materialele sistemului care nu trebuie corodate.

În tehnologia planară a Si, un număr mare de operaţii fotolitografice sînt efectuate în stratul de SiO_2. Pentru dizolvarea SiO_2 este utilizat acidul fluorhidric şi are loc reacţia :



$$SiO_2 + 4\,HF \rightleftharpoons SiF_4\uparrow + 2\,H_2O.$$

Tetrafluorura de siliciu care se degajă în urma reacţiei sub formă de gaz desprinde stratul de fotorezist de pe suportul de SiO_2. Pentru a înlătura acest neajuns, în HF se adaugă alte substanţe care să conţină ioni de fluor, pentru a forma complexul SiF_6^{-2} care nu acţionează asupra fotorezistului. Pentru decaparea SiO_2 se recomandă următoarele reţete :

a) 1÷2 ml HF (48%) +9÷7 ml NH_4F (soluţie 40%) +0÷2 ml H_2O ;
b) 20 g NH_4F+30 ml H_2O+5 ml HF ;
c) 15 ml HF (49%) +10 ml HNO_3 (70%) +300 ml H_2O.

Corodarea straturilor de Si_3N_4, utilizate des în tehnologia planară, prezintă dificultăţi, deoarece sînt inerte din punct de vedere chimic. Decapantul chimic utilizat des este HF (48%) care, în funcţie de procedeul utilizat pentru obţinerea straturilor de Si_3N_4, poate avea o viteză de corodare cuprinsă între 150 şi 1 000 Å/minut. Soluţiile tampon ale HF utilizate pentru corodarea Si_3N_4 au o viteză de corodare mult mai mică, de ordinul a 15 Å/minut. Un alt corodant pentru Si_3N_4 are compoziţia 3 ml HF +10 ml HNO_3 şi se utilizează la temperatura de 70 °C. Dificultatea generală a decapanţilor pentru nitrura de siliciu constă în faptul că ei acţionează şi asupra stratului de fotorezist pe care îl distruge în timpul corodării stratului de Si_3N_4. Pentru a proteja stratul de fotorezist, acesta este acoperit cu un strat subţire de Mo sau din aliajul Cr+Ag.

Pentru corodarea Si sînt utilizate diferite combinaţii ale acizilor azotic şi fluorhidric. Decaparea siliciului constă din două procese care merg paralel : oxidarea Si în acid azotic şi dizolvarea SiO_2 în acid fluorhidric. Odată cu creşterea concentraţiei HF, viteza de decapare creşte, dar scade rezistenţa stratului de fotorezist. În procesul de decapare a siliciului au loc reacţiile :



$$Si + HNO_3 \rightarrow SiO_2 + NO_2 + H_2O,$$



$$SiO_2 + NF \rightarrow H_2SiF_6 + H_2O.$$

Viteza de formare a SiO_2 trebuie să fie mai mică decît viteza de formare a H_2SiF_6 pentru a fi îndepărtat oxidul de la suprafaţa siliciului. În acest scop, în compoziţia corodantului se adaugă acid acetic (CH_3COOH) pentru a micşora

viteza de formare a SiO_2. Viteza de corodare depinde de proporţia componentelor $HNO_3 : HF : CH_3COH$. În cazul unei corodări lente (0,1 μm/minut), această proporţie trebuie să fie 7 : 1 : 3, iar pentru viteze mari (4÷8 μm/minut), trebuie să fie 3 : 1 : 1. Pentru decaparea Si sînt întrebuinţate diferite reţete [5–8], în funcţie de particularităţile procesului tehnologic pentru fabricarea dispozitivelor planare.

11.5. DIRECŢII DE PERFECŢIONARE A FOTOLITOGRAFIEI

Principalele direcţii de dezvoltare a tehnologiilor utilizate în procesele fotolitografice sînt determinate de o serie de cerinţe ca :

— reducerea costului fotoşabloanelor ;
— micşorarea dimensiunilor dispozitivelor planare ;
— creşterea puterii de rezoluţie a proceselor fotolitografice ;
— mărirea preciziei şi reducerea timpului necesar pentru poziţionarea măştilor.

Este uşor de observat că aceste probleme care stau în faţa tehnologilor sînt strîns corelate între ele. De exemplu, creşterea puterii de rezoluţie a procesului fotolitografic permite eliminarea unor etape intermediare în tehnologia de fabricare a fotoşabloanelor, iar micşorarea dimensiunilor dispozitivelor planare presupune mărirea preciziei în poziţionarea măştilor.

Tendinţele actuale de dezvoltare a microelectronicii vizează atît creşterea gradului de integrare cît şi reducerea dimensiunilor elementelor care intră în componenţa circuitelor integrate. Una din căile de perfecţionare a fotolitografiei, în scopul creşterii coeficientului de integrare, constă în utilizarea unor tipuri noi de decapanţi chimici, în scopul realizării unei corodări anizotrope. În acest scop s-a folosit un fapt cunoscut de mult timp, şi anume, că viteza de corodare chimică a materialelor semiconductoare depinde atît de natura decapantului cît şi de orientarea cristalografică. Faptul că viteza de corodare a siliciului în planurile (111) şi (100) este diferită, a permis găsirea unui procedeu de izolare a elementelor integrate printr-un strat de aer.

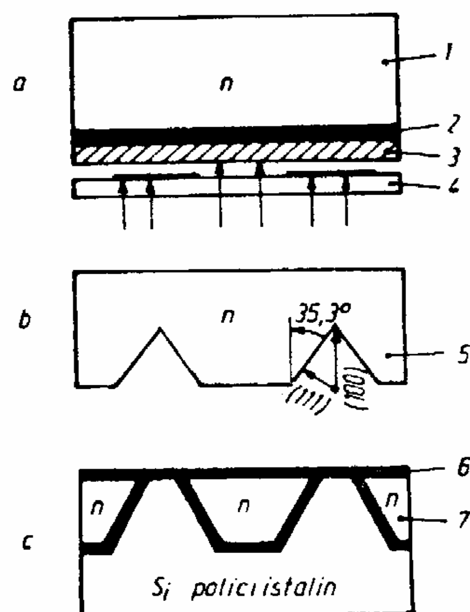


Fig. XI.10. Principalele etape ale tehnologiei de izolare prin metoda decapării anizotrope :

a — prelucrarea fotolitografică a plachetei de semiconductor *1*, acoperită cu oxidul *2* şi stratul de fotorezist *3* prin fotoşablonul *4*; *b* — îndepărtarea fotorezistului neexpus şi a oxidului, corodarea anizotropă şi înlăturarea fotorezistului expus şi a stratului de SiO_2 rămas; *c* — acoperirea monocristalului cu SiO_2, umplerea cu Si policristalin şi şlefuirea pînă la linia de izolare

Etapele procesului de izolare anizotropă sînt ilustrate în figura XI.10. Suprafaţa inferioară a plachetei de Si acoperită cu stratul de oxid *2* şi stratul de fotorezist *3* este mai întîi prelucrată fotolitografic cu fotoşablonul *4* (fig. XI.10 *a*) şi apoi se îndepărtează oxidul şi fotorezistul neexpus şi se face o corodare cu decapantul anizotrop, după care se înlătură fotorezistul şi oxidul (fig. XI.10 *b*). În continuare, monocristalul de Si se acoperă cu un strat de oxid *6* şi se umple cu Si policristalin, iar partea de sus a siliciului de tip *n* se şlefuieşte pînă la stratul de izolare (fig. XI.10 *c*). În această tehnologie, pre-

zintă interes acțiunea corodantului anizotrop asupra monocristalului de siliciu. Deoarece viteza de corodare în direcția planului (100) este de 30 de ori mai mare decît în direcția planului (111), așa cum se poate observa din figura XI.10 *b*, în placheta de siliciu se formează adîncituri în formă de V a căror adîncime depinde de lățimea elementelor de pe fotoșablon. Viteza de corodare în planul (100) este mai mare decît în planul (111), deoarece densitatea atomilor de Si în planul (100) este mai mică decît în planul (111).

Utilizarea acestei tehnologii în fabricarea dispozitivelor planare a permis ridicarea tensiunilor de lucru la 300 V pentru distanțe între diferite elemente ale circuitului integrat de ordinul a 10 μm. Tranzistoarele bipolare de tipul $n-p-n$ sau $p-n-p$ obținute prin această tehnologie de izolare funcționează în domeniul sutelor de MHz și fabricarea lor necesită un număr mai mic de procese de difuzie.

Fotolitografia care utilizează principiile opticii geometrice este limitată din punct de vedere al posibilităților de mărire a puterii de rezoluție. Într-adevăr, dimensiunea minimă a fasciculului de lumină care se poate obține prin mijloacele opticii geometrice se poate evalua cu ajutorul relației :

$$l_{min} \simeq \frac{\lambda}{A} \qquad \text{(XI.4)}$$

unde λ — lungimea de undă, iar A — apertura sistemului optic. În cazul sistemelor optice perfecționate, $A=1{,}66$ și folosind o sursă de radiații ultraviolete cu $\lambda=360$ nm, se poate obține cu ajutorul relației de mai sus pentru puterea de rezoluție, $l_{min}=225$ nm. În condiții reale, puterea de rezoluție este cu aproape un ordin de mărime mai mare, situîndu-se între 1 și 2 μm.

În ultimul timp sînt din ce în ce mai mult utilizate, în tehnologia planară, fasciculele de electroni sau ioni. Folosirea radiațiilor cu lungimi de undă mici oferă posibilitatea îmbunătățirii substanțiale a puterii de rezoluție în procesele fotolitografice [9—12]. În funcție de natura radiațiilor utilizate pentru expunerea fotorezistului, ansamblul de procese tehnologice necesare pentru formarea imaginilor circuitelor integrate la suprafața semiconductorului poartă denumirea de electronolitografie, röntgenolitografie, ionolitografie etc. Avînd în vedere că fasciculele de electroni sînt larg utilizate în tehnologia planară [10—20], să ne oprim în continuare asupra cîtorva aspecte generale ale electronolitografiei.

În cazul proceselor electronolitografice, puterea de rezoluție este determinată, ca și în cazul fotolitografiei, de lungimea de undă λ [Å] a electronului accelerat în cîmpul electric cu diferența de potențial U [V] și se poate exprima prin relația :

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}}. \qquad \text{(XI.5)}$$

Observăm că dacă $U=15\cdot10^3$ V, atunci se obține $\lambda=0{,}1$ Å. De aici rezultă posibilitățile mari de creștere a puterii de rezoluție pe care le oferă electronolitografia.

Schema instalației pentru realizarea electronolitografiei prin metoda fasciculului de electroni comandat este prezentată în figura XI.11. Electronii emiși de catod sînt accelerați de tensiunea anodică cuprinsă între 10 și 250 keV, intră apoi în coloana vidată unde se află un sistem de lentile electromagnetice pentru focalizarea fasciculului și un sistem de lentile pentru deplasarea lui ordonată pe suprafața plachetei de semiconductor. Diametrul minim al fasci-

culului de electroni determină în ultimă instanţă puterea de rezoluţie şi se poate exprima prin relaţia [13]:

$$D_{min} = \frac{2B^{1/4}}{\pi^{3/4}} \left(\frac{j}{j_s \frac{qU}{kT}} \right)^{3/8} \qquad (XI.6)$$

unde T — temperatura sursei de electroni; j_s — intensitatea curentului de emisie a sursei; U — tensiunea de accelerare a electronilor; j — curentul fasciculului; B — coeficientul aberaţiei sferice a lentilei condensoare. În cazul cînd $U=30$ kV, $T=3\,000$ K, $B=20$ cm, $j_s=5$ A/cm^2, diametrul fasciculului este $D_{min}=0{,}3$ µm pentru $j=10^{-12}$ A. Mărimea curentului în fascicul se alege în funcţie de sensibilitatea fotorezistului, iar tensiunea de accelerare este determinată de reflexia electronilor la suprafaţa plachetei de semiconductor, deoarece diametrul fasciculului reflectat este direct proporţional cu pătratul tensiunii de accelerare.

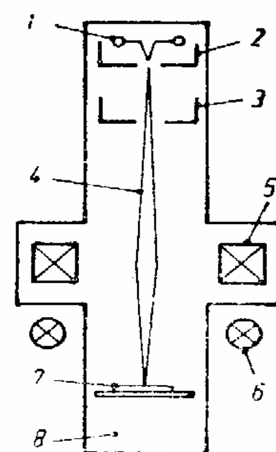


Fig. XI.11. Schema instalaţiei utilizate în tehnica electronolitografică: 1 — catod; 2 — electrod de comandă; 3 — anod; 4 — fasciculul de electroni; 5 — lentilă electromagnetică pentru focalizare; 6 — sistem de comandă a fasciculului de electroni; 7 — plachetă de semiconductor; 8 — cameră vidată

Puterea de rezoluţie reală a electronografiei este în mare măsură limitată de împrăştierea şi difuzia electronilor în stratul de fotorezist şi la suprafaţa plachetei de semiconductor. În procesul electronolitografic, foarte importantă este grosimea stratului de electronorezist; de exemplu, dacă grosimea fotorezistului este de 1 µm, atunci grosimea minimă a liniilor care se obţin este de 1,5 µm. Pentru a obţine linii cu grosimea de 0,4—0,5 µm, este necesar ca grosimea fotorezistului să fie cuprinsă între 0,1 şi 0,2 µm. Rezistenţa mecanică a unor astfel de straturi de electronorezist este mult slăbită. Pentru a folosi avantajele pe care le oferă fasciculele electronice în tehnica litografică sînt necesare noi materiale electronorezistive cu sensibilitate şi putere de rezoluţie mai mari.

Stratul de fotorezist poate fi expus în fasciculul de electroni nefocalizat şi printr-o mască metalică. Dificultatea constă în faptul că în masca metalică nu se pot realiza forme inelare.

Pentru a depăşi aceste dificultăţi, au fost puse la punct procedee de obţinere a fasciculelor electronice de la catod, cu configuraţia necesară pentru realizarea circuitului integrat [10]. Avînd la bază acest principiu, s-au realizat diferite sisteme cunoscute sub denumirea generală de *metoda proiecţiei electronolitografice*. Schema acestei metode este ilustrată în figura XI.12. Rolul fotoşablonului din tehnica fotolitografică obişnuită, aici, este preluat de un fotocatod cu o construcţie specială. Baza fotocatodului este formată dintr-o placă de cuarţ *1* pe care se depune un strat subţire de titan. Prin procedeul fotolitografiei obişnuite, în stratul de titan se realizează desenul necesar la scară de 1:1. Porţiunile de titan rămase sînt oxidate pînă se formează bioxidul de titan care absoarbe bine radiaţia ultravioletă. În continuare, pe suprafaţa care conţine desenul de TiO_2, se evaporă un strat de paladiu cu grosimea de aproximativ 40 Å. Acest strat joacă rolul de fotocatod. Cînd acest şablon este iradiat cu lumină ultravioletă, porţiunile din stratul de paladiu care nu sînt obturate de stratul de TiO_2 vor emite electroni cu energia de ordinul a 0,1 eV. Între fotocatod şi placheta de semiconductor se aplică un cîmp electric de 10 kV/cm şi un cîmp magnetic de 0,1 T. În urma acţiunii cîmpurilor electrice şi magnetice

şi în funcţie de configuraţia desenului de pe fotocatod, se formează fasciculul de electroni cu energie mare, care vine pe stratul de electronorezist *4* care acoperă placheta de semiconductor *5*. Dimensiunea minimă a elementelor care pot fi reproduse prin această metodă este de ordinul unui micron.

Aparatura necesară pentru realizarea proceselor electronolitografice este costisitoare şi nu este productivă. Din aceste motive, electronolitografia nu a căpătat o largă răspîndire în producţia de circuite integrate şi este mult mai eficace în construcţia fotoşabloanelor.

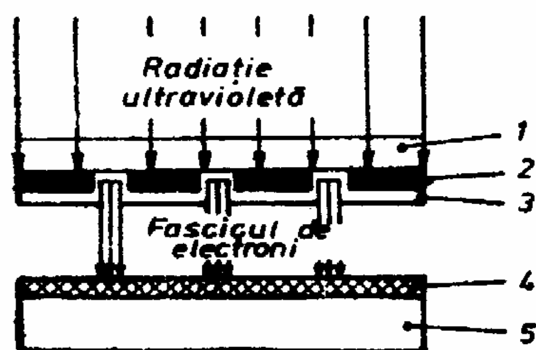


Fig. XI.12. Schema metodei electronolitografice de transpunere integrală a imaginii :

1 — placă de cuarţ; 2 — strat subţire de Ti; 3 — strat subţire de Pd; 4 — electronorezist; 5 — placă de semiconductor

În încheiere, remarcăm faptul că electronolitografia nu este singurul procedeu tehnologic care permite obţinerea desenelor circuitelor integrate cu dimensiuni minime ale elementelor sub un micron. Cercetările care se fac în diferite laboratoare au pus în evidenţă faptul că în acelaşi scop şi cu rezultate bune pot fi utilizate fasciculele de ioni sau de raze X.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Vedenie v fotolitografiiu.* Redactor V. P. Lavrişcev, Moskva, Energhiia, 1977.

[2] F. P. Press, *Fotolitografiia v proizvodstve poluprovodnikovîh priborov.* Moskva, Energhiia, 1968.

[3] *Handbook of Thin Film Technology.* Redactori L. I. Maissel şi L. Glang, Mc Graw Hill Book Company, 1970.

[4] W. R. Sinclair, M. V. Sullnan, R. A. Fastnacht. J. Electrochem. Soc. **118**, 1971, p. 341.

[5] E. Z. Mazel, F. P. Press. *Planarnaia tehnologhiia kremnievîv priborov.* Moskva, Energhiia, 1974.

[6] W. G. Oldham, R. Holmstram. J. Electrochem. Soc. **114**, 1967, p. 381.

[7] S. M. Fainştein. *Obrabotka poverhnosti poluprovodnikovîv priborov.* Moskva, Energhiia, 1970.

[8] M. J. Themissen. J. Electrochem. Soc. **117**, 1970, p. 959.

[9] D. L. Spears, I. H. Smith. Solid-State Technology. **15**, 1972, p. 21.

[10] W. R. Livesay, R. B. Frith. IEEE Trans. on ED. **ED-19**, 1972, p. 647.

[11] A. M. Broers, S. M. Hatzaki. Sci. Amer. **227**, 1972, p. 34.

[12] G. R. Brewer. *The Application of Electron (Ion) Beam Technology to Microelectronics* IEEE Spectr. **8**, 1971, p. 23.

[13] R. F. M. Thornley. IEEE Trans. on ED. **ED-17**, 1970, p. 961.

CAPITOLUL XII

METODA DIFUZIEI ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

Metoda difuziei în semiconductori este foarte larg utilizată, atît în tehnologia planară, cît şi în scopul studierii din punct de vedere energetic a impurităţilor în materialele semiconductoare. Rezultatele care se obţin în acest domeniu al fizicii corpului solid stau la baza metodelor pentru elaborarea unor noi tipuri de dispozitive cu semiconductori sau pentru îmbunătăţirea parametrilor dispozitivelor clasice. De aici rezultă că cercetările şi rezultatele care se obţin în acest domeniu prezintă o deosebită importanţă, atît în planul clarificării fizicii mecanismelor de difuzie, cît şi în planul elaborării unor noi metodici şi tehnologii pentru realizarea difuziei controlate.

12.1. DIFUZIA DIN SURSĂ CONSTANTĂ

Să presupunem că semiconductorul este limitat de planul $x=0$, unde în tot timpul difuziei, concentraţia difuzantului C_s rămîne constantă. Condiţiile la limită, în acest caz, se pot scrie astfel :

$$C(x,t)=0 \text{ pentru } t=0 \text{ şi } x>0, \qquad \text{(XII.1)}$$

$$C(0,t)=C_s \text{ pentru } t>0 \text{ şi } x=0.$$

Rezolvînd ecuaţia diferenţială

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{(XII.2)}$$

cu condiţiile la limită (XII.1), pentru distribuţia concentraţiei difuzantului în momentul t şi la adîncimea x obţinem formula :

$$C(x,t)=C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{Dt}}\right), \qquad \text{(XII.3)}$$

unde

$$\operatorname{erfc} Z=\int_Z^{\infty} e^{-\theta^2}d\theta=1-\operatorname{erf} Z=1-\frac{2}{\pi}\int_0^Z \exp(-a^2)\,da.$$

În formula (XII.3), mărimea

$$L_t(t)=\sqrt{Dt} \qquad \text{(XII.4)}$$

defineşte *adîncimea de pătrundere a difuzantului* în semiconductor.

Funcţia de distribuţie a concentraţiei difuzantului se defineşte prin relaţia :

$$f(Z) = \frac{C(x, t)}{C_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erfc} Z, \tag{XII.5}$$

unde

$$Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \tag{XII.6}$$

Să presupunem că dorim să realizăm o joncţiune $p-n$ prin metoda difuziei. În acest scop, vom lua o plachetă de semiconductor, dopată uniform în procesul de tragere a monocristalului cu acceptori de concentraţie N_a. Se realizează apoi o difuzie de donori din sursă constantă, N_{ds}, la suprafaţa plachetei. Concentraţia netă a purtătorilor de sarcină în vecinătatea fiecărui punct x pe direcţia difuziei va fi dată de

$$N_x = \left| N_{ds} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - N_a \right|. \tag{XII.7}$$

Dacă concentraţia impurităţilor donoare la suprafaţă, N_{ds}, este suficient de mare, astfel încît după timpul t să se schimbe tipul conducţiei electrice în regiunea suprafeţei, atunci se va forma o joncţiune $n-p$ a cărei adîncime de pătrundere x_j se poate găsi din condiţia $N_x = 0$, adică

$$x_j = 2\sqrt{Dt}\, \operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{N_a}{N_{ds}}\right). \tag{XII.8}$$

12.2. DIFUZIA DIN SURSĂ LIMITATĂ

Dacă concentraţia iniţială a difuzantului la suprafaţă este Q şi dacă în procesul difuziei, suprafaţa nu mai este alimentată cu atomi de difuzant, atunci rezolvînd ecuaţia (XII.2) cu condiţiile la limită

$$C(x, t) = 0 \text{ pentru } t = 0 \text{ şi } x > 0 ; \quad \frac{dC}{dx} = 0 \text{ pentru } 0 \leqslant t \leqslant \infty ;$$
$$C(x, t) = 0 \text{ pentru } t > 0 \text{ şi } x \to \infty ; \quad \int_0^{\infty} C(x, t)\, dx = Q \text{ pentru } 0 \leqslant t \leqslant \infty, \tag{XII.9}$$

pentru distribuţia concentraţiei difuzantului în volumul semiconductorului se obţine :

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \tag{XII.10}$$

Dacă se difuzează donori din sursa limitată, N_{ds}, într-un semiconductor de tip p, atunci, la fel ca în cazul precedent, adîncimea de pătrundere a joncţiunii $n-p$ se poate găsi din ecuaţia :

$$N_x = \left| \frac{N_{ds}}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - N_a \right| = 0 \tag{XII.11}$$

şi este dată de

$$x_j = 2\sqrt{Dt}\left(\ln \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \cdot \frac{N_{ds}}{N_a}\right)^{1/2}. \tag{XII.12}$$

Pentru diferite aplicaţii practice, prezintă interes şi difuzia din volumul semiconductorului spre exterior. Acest caz se întîlneşte atît în cazul formării prin difuzie a structurilor $n-p$, cît şi a structurilor mai complicate, de tipul $p-n-p$.

12.3. DIFUZIA DIN VOLUM SPRE EXTERIOR

Să presupunem că iniţial, concentraţia impurităţilor C_v este distribuită uniform în volumul semiconductorului. Condiţiile la limită pentru rezolvarea problemei în acest caz se pot exprima astfel :

$$C(x, t) = \begin{cases} C_v \text{ pentru } x > 0 \text{ şi } t=0, \\ 0 \text{ pentru } x=0 \text{ şi } t > 0. \end{cases} \tag{XII.13}$$

Soluţia ecuaţiei (XII.2) cu condiţiile la limită (XII.13) se poate exprima prin relaţia :

$$C(x, t) = C_v \left(1 - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{XII.14}$$

Funcţiile de distribuţie (XII.10) şi (XII.14) sînt reprezentate grafic în figura XII.1 *a* şi respectiv, XII.1 *b*, pentru două valori ale lungimii de difuzie ($\sqrt{Dt}=1/4$ şi $\sqrt{Dt}=3/4$). Dacă difuzia se realizează în diferite intervale de

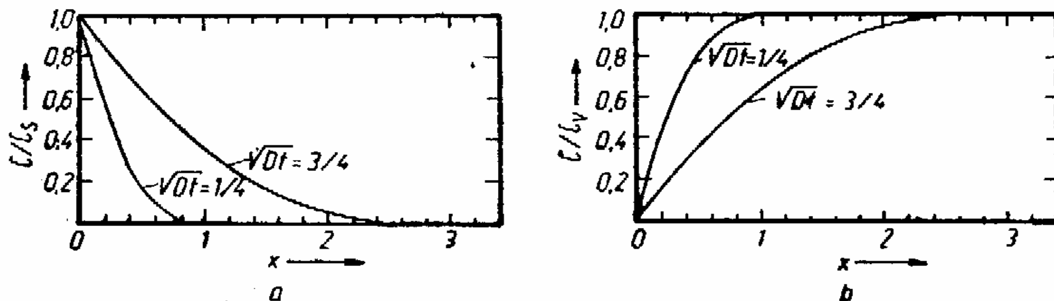


Fig. XII.1. Distribuţia impurităţilor în cazul difuziei din sursă constantă spre interior (*a*) şi în cazul difuziei din interior spre exterior (*b*)

timp $t_1, t_2, \ldots$ şi corespunzător, la temperaturile $T_1, T_2, \ldots$, atunci coeficienţii de difuzie vor fi $D_1, D_2, \ldots$, iar în cazul difuziei din volum spre exterior, distribuţia impurităţilor va avea forma :

$$C = C_v \left(1 - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2 + \ldots}}\right). \tag{XII.15}$$

În continuare, să presupunem că distribuţia iniţială a impurităţilor este descrisă de integrala erorilor, adică sînt satisfăcute următoarele condiţii la limită :

$$C(x, t) = \begin{cases} C_s \operatorname{erfc} \dfrac{x}{2\sqrt{D_1 t_1}} \text{ pentru } x > 0 \text{ şi } t=0\,; \\ 0 \qquad\qquad\qquad \text{pentru } x=0 \text{ şi } t > 0. \end{cases} \tag{XII.16}$$

Aşa cum se arată în [3], pentru difuzia spre exterior se obţine următoarea distribuţie a difuzantului :

$$C=C_s\left(\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_1t_1+Dt}}-\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{XII.17}$$

Să analizăm un semiconductor cu o distribuţie uniformă în volum a concentraţiei C_v a impurităţilor. Dacă spre interior difuzează impurităţile cu concentraţia C_s constantă la suprafaţă, atunci distribuţia globală a impurităţilor este dată de formula :

$$C(x,t)=C_s\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}+C_v\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_vt}}-C_v \tag{XII.18}$$

unde D_v este coeficientul de difuzie spre exterior a impurităţilor distribuite iniţial uniform în volum. Dacă $C_v=N_a$ sînt impurităţi acceptoare, iar $C_s=N_{as}$ sînt impurităţi donoare, atunci la adîncimea x_j, dată de soluţia ecuaţiei :

$$N_{as}\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}+N_a\left(\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_vt}}-1\right)=0, \tag{XII.19}$$

se formează o joncţiune. În cazul cînd $D=D_v$, soluţia ecuaţiei (XII.19) se poate exprima sub forma :

$$x_j=2\sqrt{Dt}\operatorname{erfc}^{-1}\frac{N_a}{N_a+N_{as}}. \tag{XII.20}$$

Comparînd formulele (XII.8) şi (XII.20), se poate remarca influenţa difuziei spre exterior a impurităţilor acceptoare asupra adîncimii de pătrundere a joncţiunii.

12.4. DIFUZIA DINTR-UN STRAT DE GROSIME FINITĂ

În tehnologia planară este larg utilizată difuzia în care condiţiile la limită trebuie să exprime impenetrabilitatea impurităţilor prin suprafaţa semiconductorului. Fluxul impurităţilor străine, în acest caz, trebuie să fie nul prin suprafaţa $x=0$ a semiconductorului, adică

$$\left.\frac{\partial C(x,t\geqslant 0)}{\partial x}\right|_{x=0}=0. \tag{XII.21}$$

Pentru a realiza această condiţie la limită, difuzantul trebuie introdus în semiconductor înainte de începerea difuziei. Acest lucru se poate realiza practic, de exemplu, în cazul Si, creînd în regiunea suprafeţei un strat de grosime h şi cu o concentraţie C_0 a impurităţilor distribuită uniform şi acoperind apoi semiconductorul cu un strat de SiO_2 pentru a împiedica pătrunderea altor tipuri de impurităţi. Condiţiile la limită se pot scrie sub forma :

$$C(x,0)=\begin{cases}C_0 \text{ pentru } 0\leqslant x<h,\\ 0 \text{ pentru } x>h.\end{cases} \tag{XII.22}$$

Ecuaţia difuziei (XII.2) cu condiţiile la limită (XII.22) şi în ipoteza unei suprafeţe reflectante (XII.21) are soluţia :

$$C(x,t)=\frac{C_0}{2}\left(\operatorname{erfc}\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}-\operatorname{erfc}\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{XII.23}$$

La suprafaţa semiconductorului, $x=0$, concentraţia impurităţilor scade în timp după relaţia :

$$C(0, t) = C_0\left(1 - \operatorname{erfc}\frac{h}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad \text{(XII.24)}$$

Pentru găsirea formulei (XII.24) se utilizează proprietatea :

$$\operatorname{erfc}(-Z) + \operatorname{erfc}(Z) = 2. \quad \text{(XII.25)}$$

Forma distribuţiei concentraţiei difuzantului pentru $h=1$ şi la diferite intervale de timp este ilustrată în figura XII.2.

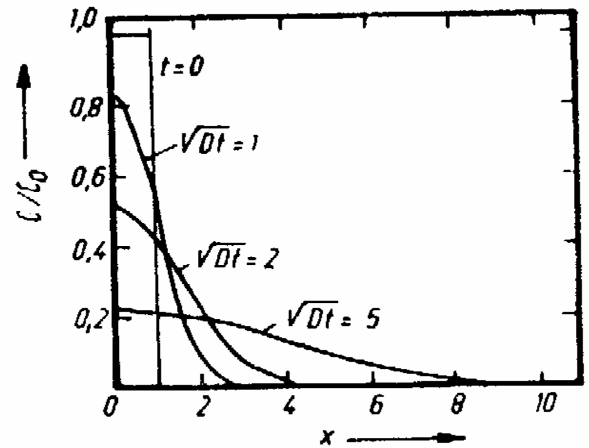


Fig. XII.2. Difuzia din sursă limitată de grosime $h=1$ după diferite intervale de timp.

Dacă $x < (Dt/h)$, atunci membrul drept din (XII.23) se poate descompune în serie Taylor în vecinătatea punctului $(x/2\sqrt{Dt})$, adică :

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \times$$
$$\times \left[1 + \frac{1}{3!}\cdot\frac{h^2}{4Dt} H_2\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{5!}\left(\frac{h}{2\sqrt{Dt}}\right)^4 H_4\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \ldots\right] \quad \text{(XII.26)}$$

unde $Q=C_0h$ este cantitatea totală de difuzant în semiconductor în orice moment al difuziei, iar H_n sînt polinoamele Hermite.

Dacă $x < (Dt/h)$ şi $t > (h^2/D)$, atunci (XII.26) se poate simplifica mult :

$$C\left(x < \frac{Dt}{h},\ t > \frac{h^2}{D}\right) \simeq \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad \text{(XII.27)}$$

Aşa cum se poate remarca din (XII.27), în cazul cînd variabilele se află între limitele indicate, distribuţia difuzantului în semiconductor este de tip Gauss, iar concentraţia impurităţilor la suprafaţă scade în timp după legea :

$$C\left(0, t > \frac{h^2}{D}\right) \simeq \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} = \frac{C_0 h}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad \text{(XII.28)}$$

12.5. REALIZAREA UNEI STRUCTURI $n-p-n$ PRIN DUBLĂ DIFUZIE

Să presupunem că avem de realizat o structură de tipul $n-p-n$. În acest scop sînt necesare două difuzii. Ordinea operaţiilor este prezentată în tabelul XII.1.

Să presupunem că iniţial, placheta de semiconductor are o conducţie de tip n şi conţine impurităţile donoare de concentraţie N_{v0}, care sînt distribuite uniform. Se face mai întîi o difuzie de acceptori în intervalul de timp t_1, la temperatura T_1 şi cu coeficientul de difuzie D_{1a}. Urmează apoi o difuzie de impuri-

Tabelul XII.1

Ordinea operaţiilor	Impurităţi în volum, N_{v0}	Acceptori, N_a	Donori, N_d
0	Distribuţie uniformă	Nu	Nu
1	Difuzie spre exterior	Difuzie spre interior	Nu
2	Difuzie spre exterior	Difuzie spre exterior	Difuzie spre interior

tăţi donoare în intervalul de timp t_2, la temperatura T_2 şi cu coeficientul de difuzie D_{2d}. Atît difuzia de acceptori cît şi difuzia de donori vom presupune că au loc în condiţii de concentraţii constante la suprafaţă. Concentraţia acceptorilor la suprafaţă o notăm cu N_{as}, iar cea a donorilor cu N_{ds}. Pentru simplitate, considerăm că impurităţile donoare nu interacţionează cu cele acceptoare, astfel că procesele de difuzie sînt independente. Aplicînd formula (XII.15), pentru distribuţia finală a impurităţilor N_v din volumul semiconductorului putem scrie :

$$N_v(x) = N_{v0}\left(1 - \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{1v}t_1 + D_{2v}t_2}}\right). \tag{XII.29}$$

În mod analog, utilizînd formula (XII.17), pentru distribuţia spaţială finală a acceptorilor vom avea :

$$N_a(x) = N_{as}\left(\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{1a}t_1 + D_{2a}t_2}} - \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{2a}t_2}}\right). \tag{XII.30}$$

Fig. XII.3. Reprezentarea schematică a profilului impurităţilor acceptoare şi donoare într-o structură $n—p—n$ difuzată

Impurităţile donoare sînt distribuite spaţial conform relaţiei :

$$N_d(x) = N_{ds}\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{2d}t_2}}. \tag{XII.31}$$

În figura XII.3 este reprezentat schematic profilul concentraţiei impurităţilor donoare şi acceptoare într-o structură $n-p-n$ difuzată.

Profilul final al concentraţiei purtătorilor de sarcină liberi, cum este uşor de văzut, este dat de :

$$N_f = N_v - N_a + N_d$$

sau

$$N_f = N_{v0}\left(1 - \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{1v}t_1 + D_{2v}t_2}}\right) - N_{as}\left(\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{1a}t_1 + D_{2a}t_2}} - \operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{2a}t_2}}\right) +$$

$$+ N_{ds}\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{D_{2d}t_2}}. \tag{XII.32}$$

12.6. DIFUZIA IMPURITĂŢILOR PRINTR-UN STRAT DE OXID

Rezultatele experimentale au pus în evidenţă faptul că difuzia impurităţilor în bioxidul de siliciu este foarte lentă, fiind caracterizată printr-un coeficient de difuzie mai mic cu cîteva ordine de mărime decît în siliciu. Acest fapt este utilizat în tehnologia planară şi stă la baza multor procedee tehnologice pentru realizarea unor componente active şi pasive în circuitele integrate.

Dacă Si este acoperit cu un strat de SiO_2 de grosime h_s, atunci impurităţile vor trece prin stratul de oxid şi apoi vor difuza în volum. Distribuţia concentraţiei difuzantului, în acest caz, va fi descrisă de două ecuaţii de difuzie :

$$D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} = \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad \text{pentru } h_s < x < 0, \qquad \text{(XII.33)}$$

$$D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} = \frac{\partial C_v}{\partial t} \quad \text{pentru } x > 0, \qquad \text{(XII.34)}$$

unde indicii s şi v se referă la stratul de oxid şi respectiv, la volumul semiconductorului.

În cazul difuziei din sursă nelimitată şi cînd concentraţia difuzantului este continuă la interfaţa oxid-semiconductor, atunci soluţiile ecuaţiilor (XII.33) şi (XII.34) au următoarea formă [3] :

$$C_s(x, t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1-\xi}{1+\xi}\right)^n \left[\operatorname{erfc} \frac{h_s(2n+1)+x}{L_s} - \frac{1-\xi}{1+\xi} \operatorname{erfc} \frac{h_s(2n+1)-x}{L_s}\right]; \qquad \text{(XII.35)}$$

$$C_v(x, t) = \frac{2\xi C_0}{1+\xi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1-\xi}{1+\xi}\right)^n \operatorname{erfc}\left[\frac{h_s(2n+1)}{L_s} + \frac{x}{L_v}\right], \qquad \text{(XII.36)}$$

unde

$$\xi = (D_s/D_v)\,; \quad L_s = 2\sqrt{D_s t}\,; \quad L_v = 2\sqrt{D_v t}\,.$$

În cazul cînd $(h_s/L_s) \gg 1$, atunci formulele (XII.35) şi (XII.36) se simplifică astfel :

$$C_s \simeq C_0 \left(\operatorname{erfc} \frac{h_s+x}{L_s} - \frac{1-\xi}{1+\xi} \operatorname{erfc} \frac{h_s-x}{L_s}\right), \qquad \text{(XII.37)}$$

$$C_v \simeq C_0 \frac{2\xi}{1+\xi} \operatorname{erfc}\left(\frac{h_s}{L_s} + \frac{x}{L_v}\right). \qquad \text{(XII.38)}$$

Dacă la interfaţa oxid-semiconductor, concentraţia difuzantului este discontinuă datorită fenomenului de segregaţie caracterizat prin coeficientul k_0, atunci :

$$C_v(0, t) = k_s C_s(0, t), \qquad \text{(XII.39)}$$

iar în cazul cînd $h_s > L_s$, soluţiile ecuaţiilor (XII.35) şi (XII.36) se pot scrie sub forma :

$$C_s \simeq C_0 \left(\operatorname{erfc} \frac{h_s+x}{L_s} - \frac{k_s-\xi}{k_s+\xi} \operatorname{erfc} \frac{h_s-x}{L_v}\right), \qquad \text{(XII.40)}$$

$$C_v \simeq \frac{2k_s\xi}{k_s+\xi} C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{h_s}{L_s} + \frac{x}{L_v}\right). \qquad \text{(XII.41)}$$

După datele din literatură, pentru P, coeficientul de răspîndire este $k_s=0,1$, iar pentru B, $k_s=0,017$. În figura XII.4 sînt ilustrate cele două tipuri de difuzie, cînd concentraţia difuzantului la interfaţa oxid-semiconductor este continuă şi respectiv, discontinuă. Foarte des, în tehnologia planară este utilizată difuzia locală.

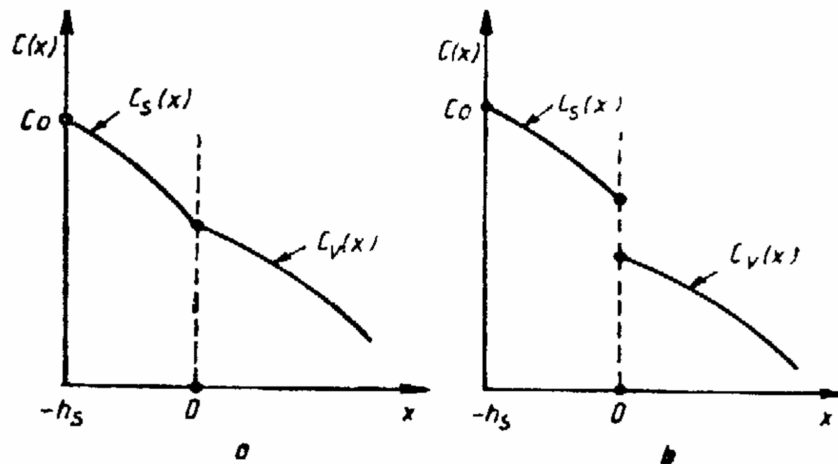


Fig. XII.4. Difuzia impurităţilor printr-un strat de oxid cînd concentraţia difuzantului la interfaţa semiconductor-oxid este continuă (*a*) şi cînd este discontinuă (*b*).

12.7. DIFUZIA LOCALĂ

Pentru a realiza diferite componente electronice active sau pasive, în tehnologia planară este utilizată *mascarea* (protejarea) suprafeţei Si printr-un strat de SiO_2 astfel încît difuzia impurităţilor să se facă numai prin anumite ferestre în placheta de Si (fig. XII.5). Cunoscînd coeficientul de difuzie a impurităţilor în SiO_2, grosimea stratului de protecţie se alege în aşa fel încît difuzantul să nu ajungă la interfaţa $Si-SiO_2$. Difuzia prin masca de SiO_2 este însoţită de apariţia efectelor de margine cînd o parte din difuzant intră sub mască. Mărimea efectului de margine x_i (fig. XII.5) poate fi evaluată numeric şi trebuie luată în consideraţie atunci cînd se proiectează o anumită geometrie a stratului difuzant.

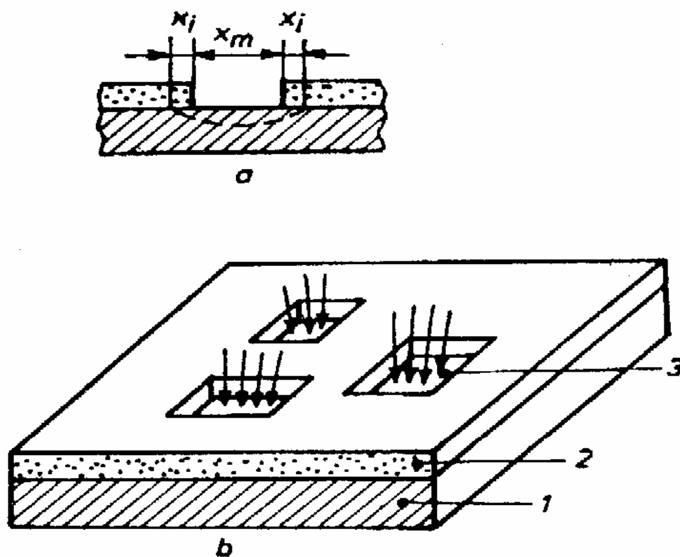


Fig. XII.5. Efectele de margine (*a*) şi masca (*b*) pentru difuzia locală :
1 — substratul de Si; 2 — stratul de SiO_2; 3 — fereastră în stratul de SiO_2

De regulă, stratul de SiO_2 pentru mascarea suprafeţei Si se obţine prin oxidare termică. În acest caz, datorită solubilităţii diferite a impurităţilor în SiO_2 şi în Si, la interfaţa $Si-SiO_2$ apar discontinuităţi în distribuţia impurităţilor. Aşa cum se poate observa din figura

XII.6, solubilitatea P în Si este mai mare decît în SiO_2, în timp ce solubilitatea Al este mai mică decît în SiO_2.

În regiunea suprafeţei Si de la interfaţa Si—SiO_2 pot apare astfel regiuni de acumulare sau de sărăcire în purtători de sarcină. Aceste efecte trebuie luate în consideraţie, deoarece pot afecta parametrii de funcţionare ai dispozitivelor. Dacă stratul pentru mască este obţinut prin evaporare termică sau prin alte procedee, atunci efectul de acumulare sau de sărăcire în impurităţi din Si la interfaţa Si—SiO_2 este mult diminuat şi poate fi neglijat. Din aceste motive, în ultimul timp există tendinţa de înlocuire a tehnologiei de creştere a stratului de SiO_2 prin oxidare termică cu realizarea unor măşti la temperaturi mai joase de 800 °C prin alte tehnologii, astfel încît distribuţia impurităţilor în substrat să fie cît mai puţin perturbată.

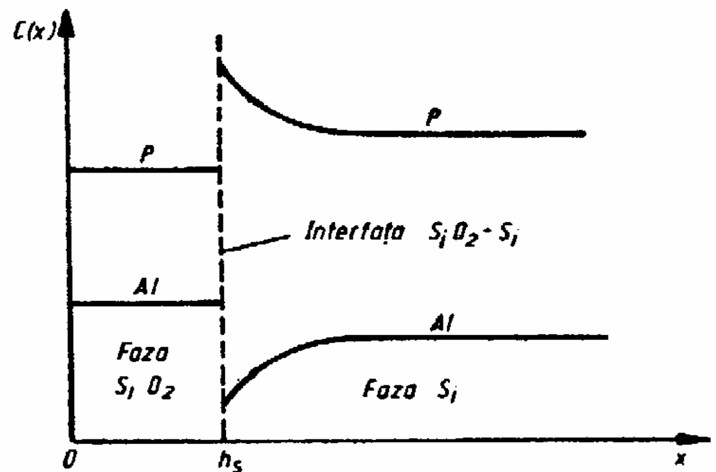


Fig. XII.6. Influenţa oxidării termice asupra distribuţiei impurităţilor în regiunea interfeţei Si—SiO_2

12.8. METODE PENTRU REALIZAREA DIFUZIEI

Clasificarea metodelor pentru realizarea difuziei în semiconductori se face fie în funcţie de faza în care se află difuzantul în momentul începerii difuziei, fie în funcţie de sistemul utilizat (închis sau deschis). În funcţie de primul criteriu de clasificare distingem trei tehnici de difuzie.

12.8.1. DIFUZIA DIN FAZA GAZOASĂ

Într-o incintă închisă se introduce placheta de Si şi substanţa care urmează să fie difuzată. Temperatura la care are loc difuzia în Si este, de regulă, cuprinsă între 1 000 °C şi 1 300 °C. La temperaturi mai joase, coeficientul de difuzie a impurităţilor este foarte mic, iar la temperaturi mai mari se formează defecte structurale în Si şi calitatea straturilor difuzate se înrăutăţeşte.

Cînd se atinge temperatura de difuzie, difuzantul sublimează sau se evaporă şi în incinta închisă se creează o presiune parţială a vaporilor care, pentru un interval de temperaturi relativ mici, este descrisă de relaţia :

$$p=p_0 \exp\left(-\frac{Q_e}{RT}\right) \qquad \text{(XII.42)}$$

unde Q_e este căldura latentă de evaporare, R este constanta gazelor ideale, iar p_0 este o constantă care caracterizează sistemul în care are loc difuzia.

Moleculele de vapori ale difuzantului vin la suprafaţa plachetei de Si unde sînt adsorbite şi apoi vor difuza în materialul semiconductor. Dacă la suprafaţa Si se ajunge la echilibru într-un interval de timp mult mai mic decît durata difuziei, atunci se poate considera că la suprafaţa semiconductorului concentraţia difuzantului C_s este constantă. Prin urmare, în acest caz, distribuţia impurităţilor pe direcţia de difuzie este descrisă de formula (XII.3)

12.8.2. DIFUZIA DIN FAZA LICHIDĂ

Dacă presiunea parţială a difuzantului în sistemele închise este suficient de mare, atunci la suprafaţa semiconductorului se poate forma faza lichidă (dacă diagrama fazelor permite acest lucru), din care impurităţile difuzează apoi în placheta de semiconductor. Difuzantul interacţionează la suprafaţă cu semiconductorul, formînd un aliaj sau un compus chimic. O serie de elemente ca In, Al, Ga etc. pot fi depuse pe suprafaţa Si prin evaporare termică în vid. Cînd se atinge temperatura de difuzie, la suprafaţa Si se formează un aliaj lichid.

Concentraţia impurităţilor la suprafaţă sete determinată de solubilitatea difuzantului în semiconductor la temperatura la care are loc difuzia şi poate fi considerată constantă. Prin urmare, şi în acest caz avem o difuzie în semiconductor din sursă constantă descrisă de relaţia (XII.3).

12.8.3. DIFUZIA DIN FAZA SOLIDĂ

Acest tip de difuzie este foarte larg întîlnit în cazul straturilor semiconductoare crescute epitaxial. Dacă o anumită regiune a semiconductorului conţine impurităţi, atunci la o temperatură suficient de mare, impurităţile vor difuza în regiunea apropiată unde, iniţial, nu erau impurităţi.

În analiza difuziei din faza solidă distingem două cazuri, în funcţie de grosimea stratului puternic dopat din care are loc difuzia. Dacă grosimea stratului puternic dopat este suficient de mare, atunci avem cazul difuziei dintr-un strat de grosime finită, iar distribuţia spaţială a concentraţiei difuzantului este descrisă de formula (XII.23). Acest tip de difuzie are loc în cazul creşterilor epitaxiale pe substrat de semiconductor puternic dopat.

În caz contrar, cînd grosimea stratului de semiconductor puternic dopat este mică în comparaţie cu alţi parametri geometrici, atunci ne situăm în cazul difuziei din sursă finită, iar distribuţia impurităţilor în semiconductor este descrisă de formula (XII.10). Tehnicile legate de acest tip de difuzie s-au dezvoltat odată cu tehnicile de dopare controlată a semiconductorilor prin implantări de ioni.

Aşa cum arătam mai sus, difuzia se poate realiza fie în sisteme închise, fie în sisteme deschise. În primul caz (fig. XII.7), plachetele de semiconductor *1* şi difuzantul *2* se introduc într-o fiolă de cuarţ *3* care, după ce este vidată, se fixează în palierul cuptorului *4*. Acest sistem pentru difuzia impurităţilor în semiconductori, în prezent, este mai puţin utilizat, deoarece prezintă o serie de neajunsuri :

— nu se pot realiza difuzii la temperaturi prea înalte, deoarece fiola de cuarţ se înmoaie ;

— are loc fenomenul de evaporare în vid a impurităţilor care sînt în placheta de semiconductor ;

— în fiola de cuarţ se poate introduce un număr limitat de plachete pentru difuzie ;

— procesul de difuzie este costisitor, deoarece se consumă mult cuarţ. Această metodă de difuzie actualmente este utilizată numai în cazuri excepţionale.

În tehnologia planară foarte des sînt utilizate diferite variante ale metodei de difuzie cu incintă deschisă. Cea mai simplă variantă a acestei metode este prezentată în figura XII.8. Plachetele de siliciu *1* sînt fixate în interiorul

tubului de difuzie, iar cuptorul *4* asigură temperatura de difuzie. Prin orificiul *2* al tubului de difuzie intră, sub presiune controlată, un gaz care asigură transportul difuzantului spre plachetele de semiconductor și apoi iese prin orificiul *3*. Sursa de impurități poate fi solidă, lichidă sau gazoasă.

Pentru a difuza P în Si, foarte des este utilizat pentaoxidul de fosfor (P_2O_5) care este fixat în bărcuța de cuarț *2* și menținut la temperatura necesară de cuptorul *3* (fig. XII.9 *a*). Cu cît temperatura dată de cuptorul *3* este mai mare cu atît și concentrația P care ajunge la suprafața plachetelor de Si este mai mare. Pentru obținerea unei concentrații maxime de molecule de P_2O_5 la suprafața plachetelor de Si, temperatura cuptorului *3* trebuie menținută între 200 și 300 °C [4]. Dacă temperatura sursei este mai mare, atunci P_2O_5 se evaporă rapid și nu se poate alimenta cu difuzant suprafața Si pe parcursul intervalului de timp necesar difuziei. La temperaturi mai joase, concentrația difuzantului este mică și greu de controlat. Este cunoscut faptul că P_2O_5 este o substanță higroscopică, iar prezența vaporilor de apă în camera de difuzie duce la o serie de efecte nedorite (încetinirea difuziei, nereproductibilitate etc.). În acest sens, trebuie luate măsuri speciale de păstrare a P_2O_5 și de încărcare a bărcuței pentru difuzie. Gazul care intră prin tubul *6* (fig. XII.9 *a*) îndeplinește funcția de a transporta moleculele de P_2O_5 de la sursă în zona unde are loc difuzia. Alegerea gazului transportor nu este esențială. S-a constatat că atunci cînd se utilizează azot, la suprafața plachetelor de siliciu se asigură o concentrație mai mare de fosfor decît în cazul cînd se folosește oxigen. Debitul gazului transportor este un parametru important al procesului de difuzie. Dacă este prea mare, atunci nu se asigură o concentrație suficientă de fosfor la suprafața siliciului. Practica a arătat că pentru un tub de difuzie cu diametrul de 40 – 60 mm și o suprafață a sursei de P_2O_5 de 4 cm² la temperatura de 225 °C, debitul gazului transportor trebuie să fie de 500 – 1 500 cm³/minut. Moleculele de P_2O_5 ajunse la suprafață interacționează cu Si și formîndu-se SiO_2, se eliberează P care difuzează în placheta de siliciu. Stratul amorf de SiO_2 care se formează la suprafața plachetei o protejează împotriva difuziei altor atomi de metale care se pot găsi în camera de difuzie [5]. Pentru a asigura o bună reproductibilitate a rezultatelor, la fiecare ciclu de difuzie, încărcătura sursei de P_2O_5 este schimbată. Ca surse solide pentru difuzia P în Si se mai utilizează nitrura de fosfor P_3N_5, monofosfatul de amoniu $NH_4H_2PO_4$ sau bifosfatul de amoniu $(NH_4)_2HPO_4$. Aceste substanțe sînt mai puțin sensibile la umiditate, dar prezintă dezavantajul că necesită o temperatură mai ridicată, pînă la 900 °C, în regiunea sursei.

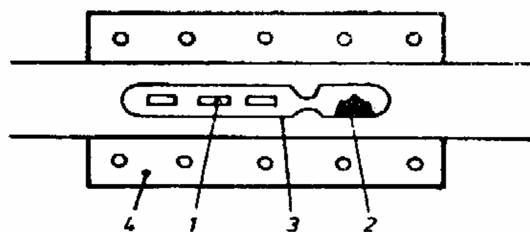


Fig. XII.7. Schema instalației pentru realizarea difuziei în fiolă de cuarț

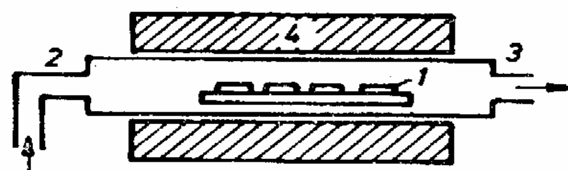


Fig. XII.8. Schema instalației pentru realizarea difuziei în tub de cuarț deschis

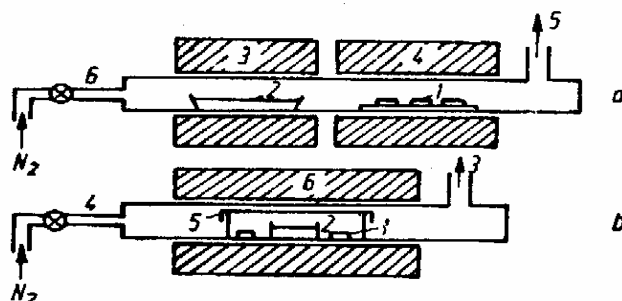


Fig. XII.9. Schema instalațiilor pentru difuzia P în Si (*a*) și a B în Si (*b*)

Foarte des în tehnologia planară pe bază de Si este utilizată difuzia B. Ca sursă solidă de difuzant, în acest caz, se întrebuinţează oxidul de bor, B_2O_3.

Instalaţia care se utilizează pentru difuzia B este asemănătoare cu cea descrisă pentru difuzia P, cu deosebirea că în regiunea sursei este necesară o temperatură mult mai ridicată, de ordinul a 800—900 °C. Uneori, pentru difuzia B se utilizează o instalaţie cu un singur cuptor (fig. XII.9 *b*). În tubul de difuzie se fixează containerul semiînchis *5*, în care se află plachetele *1* de Si şi o bărcuţă *2* cu B_2O_3. Utilizarea sursei solide B_2O_3 asigură obţinerea unor concentraţii de difuzant la suprafaţă într-un diapazon de valori destul de mare, dar rezultatele care se obţin nu întotdeauna sînt reproductibile.

Întrebuinţarea instalaţiilor cu sursă de difuzie în faza lichidă, de multe ori, prezintă avantaje. Schema unei astfel de instalaţii este prezentată în figura XII.10. Gazul transportor, în acest caz, azotul, prin tuburile *1* şi *2* intră fie

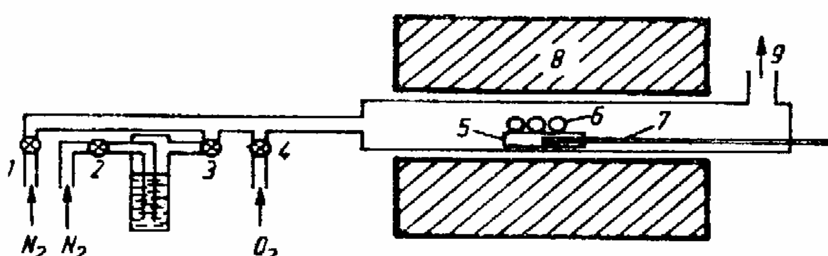


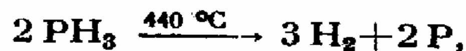
Fig. XII.10. Instalaţia de difuzie în flux de gaz cu sursă de difuzant în faza lichidă

direct în camera de difuzie, fie în vasul cu sursă lichidă, de unde vaporii de difuzant sînt antrenaţi spre plachetele de siliciu *6* fixate pe suportul *5*. Temperatura de difuzie se asigură cu un singur cuptor *8* şi este controlată de termocuplul *7*. Gazele reziduale sînt eliminate prin orificiul *9*. Fluxul azotului prin tubul *1* este de aproximativ 10^3 cm^3/min, iar prin tubul *2* care duce la sursa lichidă, de aproximativ 10 cm^3/minut. Pentru difuzia P în Si, ca sursă lichidă se utilizează compusul $POCl_3$. Vasul în care se găseşte sursa lichidă de difuzant este termostatat la o temperatură apropiată de cea a camerei. Pentru a uşura obţinerea din $POCl_3$ a oxidului P_2O_3 care este uşor de difuzat, prin tubul *4* se introduce o cantitate mică de oxigen ($\simeq$ 10 cm^3/minut). În continuare, difuzia are loc ca şi în cazul utilizării sursei solide de difuzant, P_2O_5. Acest sistem de difuzie prezintă două avantaje majore. În primul rînd, permite efectuarea unor difuzii pe o durată de timp mare, iar în al doilea rînd, concentraţia difuzantului la suprafaţa plachetelor de siliciu poate fi controlată mult mai precis prin reglarea debitului de azot ce curge prin tubul *2*.

Ca surse lichide de difuzant mai sînt utilizate şi alte substanţe, ca de exemplu, triclorura de fosfor PCl_3 sau tribromura de fosfor PBr_3. Instalaţiile care se utilizează sînt asemănătoare cu cea din figura XII.10, cu deosebirea că parametrii de lucru sînt alţii. În cazul cînd este utilizat PBr_3, temperatura sursei lichide se alege de aproximativ 170 °C. Acest lucru se poate realiza, de exemplu, prin cufundarea vasului cu PBr_3 într-o baie cu ulei siliconic încălzit. În această metodă de difuzie, prin tubul *4* nu se mai introduce oxigen în camera de reacţie şi deci difuzia are loc în atmosferă neoxidantă. De aici rezultă un avantaj în plus al acestei metode şi anume, stratul de oxid crescut la suprafaţa siliciului rămîne constant în grosimea pe parcursul difuziei.

Instalaţiile de difuzie cu sursă de difuzant în faza gazoasă nu diferă prea mult de cele descrise anterior. De exemplu, pentru difuzia P din sursă gazoasă se utilizează fosfin gazos PH_3, păstrat în baloane şi amestecat cu un gaz inert. Una din compoziţiile des utilizate este 98,7% Ar+1,2% PH_3. În tubul de difu-

zie, odată cu acest compus gazos, se introduce şi o mică cantitate de oxigen. Se presupune că în tubul de oxidare au loc următoarele reacţii :

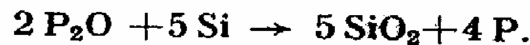


$$2\,PH_3 \xrightarrow{440\ ^\circ C} 3\,H_2+2\,P,$$



$$4\,P+5\,O_2 \rightarrow 2\,P_2O\ ,$$

iar la suprafaţa siliciului are loc reacţia



$$2\,P_2O+5\,Si \rightarrow 5\,SiO_2+4\,P.$$

Deoarece sursa locală de difuzant este P_2O_5 rezultă că la suprafaţa siliciului se va forma o sticlă fosfatică, ca şi în cazul utilizării sursei solide P_2C_5 de difuzant. Avantajele metodei de difuzie din sursă în faza gazoasă constau în simplitatea instalaţiei şi în posibilitatea de a regla cu precizie parametrii de difuzie. Unele date mai complete cu privire la tehnologia difuziei pot fi găsite în lucrările [4, 6–8]. Odată obţinute straturile difuzate, trebuie analizate din punct de vedere al parametrilor fizico-chimici.

12.9. ANALIZA STRATURILOR DIFUZATE

În studiul straturilor difuzate, prezintă interes următoarele caracteristici :
— concentraţia impurităţilor la suprafaţă ;
— distribuţia spaţială a difuzantului pe direcţia de difuzie ;
— adîncimea de pătrundere a joncţiunilor $p-n$;
— valoarea gradientului concentraţiei impurităţilor în regiunea joncţiunii $p-n$.

Înainte de a prezenta principalele metode pentru evaluarea parametrilor straturilor difuzate, să vedem care sînt parametrii difuziei.

Aşa cum observam mai sus, rezultatele experimentale arată o dependenţă exponenţială a coeficientului de difuzie în funcţie de temperatură, descrisă de formula

$$D=D_0 \exp\left(\frac{W_D}{kT}\right) \qquad (XII.43)$$

care conţine şi parametrii principali ai difuziei : factorul preexponenţial D_0 şi energia de activare a difuziei, W_D. Logaritmînd formula (XII.43) obţinem :

$$\ln D=\ln D_0-\frac{W_D}{kT}. \qquad (XII.44)$$

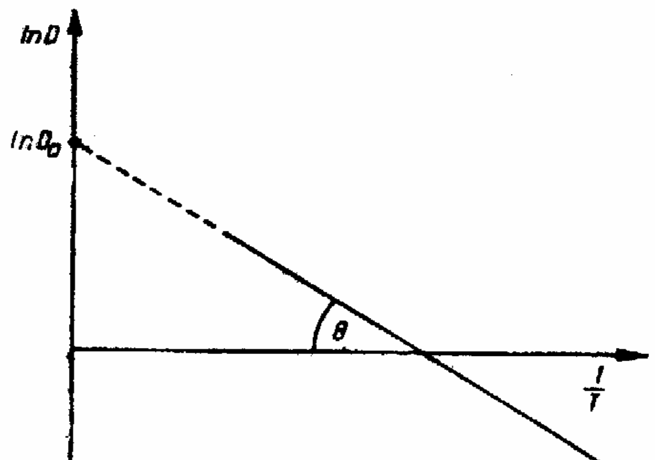


Fig. XII.11. Determinarea grafică a parametrilor difuziei W_D şi D_0

Experimental, prin una din metodele descrise mai jos, se determină coeficientul de difuzie la diferite temperaturi şi se construieşte graficul $\ln D=f\left(\frac{1}{T}\right)$. Aşa cum se poate observa din figura XII.11, din panta dreptei (XII.44) se determină energia de activare a difuziei,

$$W_D=k\cdot\frac{1}{D}\cdot\frac{\partial D}{\partial(1/T)}=k\,\mathrm{tg}\,\theta, \qquad (XII.45)$$

iar valoarea factorului D_0 se găseşte extrapolînd dreapta difuziei pînă intersectează axa ordonatelor. În tabelul XII.2 sînt date valorile parametrilor de difuzie a impurităţilor în Si. În ultima coloană din tabel sînt indicate intervalele de temperatură în care s-au determinat parametrii difuziei.

Tabelul XII.2

Difuzantul	D_0, $\frac{cm^2}{s}$	W_D,eV	T, °C
H	$9{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,48	967—1 207
Li	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,78	450—1 000
Cu	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,70	420—800
Cu	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,43	400—70
Ag	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	1,59	1 100—1 350
Au	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	1,11	800—1 200
Na	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$	0,72	520—830
K	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,75	530—790
Zn	0,1	1,4	980—1 270
B	2,5	3,51	1 050—1 250
Al	4,8	3,34	1 100—1 400
Ga	3,6	3,49	1 105—1 360
In	16,5	3,89	1 109—1 360
Te	16,5	3,88	1 105—1 360
P	10,5	3,69	950—1 235
Fe	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,87	1 100—1 260
C	0,33	2,92	1 070—1 400
S	0,92	2,2	1 050—1 370
Bi	1 030	4,64	1 220—1 380
Cr	0,01	1,0	900—1 250

Pentru studierea difuziei în semiconductori se cunoaşte o largă varietate de metode care au la bază măsurarea distribuţiei spaţiale a concentraţiei difuzantului în funcţie de durata şi temperatura la care are loc difuzia. Concentraţia difuzantului în diferite regiuni ale semiconductorului se determină fie direct, prin metode chimice, spectroscopice, radioactive etc. fir prin metode indirecte, din studiul conducţiei electrice, al forţei termoelectromotoare sau al efectelor fotovoltaice. În continuare, vom prezenta, pe scurt, metodele principale pentru evaluarea parametrilor straturilor difuzate.

12.9.1. METODA JONCŢIUNII $p-n$

Această metodă este una din cele mai răspîndite metode pentru determinarea coeficientului de difuzie în semiconductori şi constă în alegerea difuzantului în aşa fel încît stratul difuzat să fie de conducţie opusă substratului adică la o adîncime oarecare x_j să se formeze o joncţiune $p-n$ (fig. XII.12). Adîncimea de pătrundere a joncţiunii se determină prin una din metodele descrise mai jos.

Dacă difuzia are loc din sursă constantă la suprafaţă, în intervalul de timp t şi la o temperatură cunoscută, atunci concentraţia difuzantului la adîncimea x_j, conform relaţiei (XII.3), va fi dată de :

$$C(x_j) = C_s \operatorname{erfc} \frac{x_j}{2\sqrt{Dt}}. \qquad \text{(XII.46)}$$

Mărimea $C(x_j)$ este egală cu concentrația impurităților în substrat, iar C_s se presupune cunoscut sau se determină din alte experiențe. Cunoscînd celelalte mărimi din (XII.46) se poate calcula coeficientul de difuzie D.

În cazul cînd C_s nu este cunoscut, atunci se utilizează metoda propusă de Fuller [7]. Această metodă constă în a face o difuzie în două probe cu concentrații diferite de impurități. Deoarece condițiile de difuzie sînt aceleași și cunoscînd adîncimile de pătrundere ale joncțiunilor x_1 și x_2 și concentrațiile impurităților în probele utilizate, din relația:

$$\frac{C(x_1)}{C(x_2)}=\frac{1-\mathrm{erf}\,(x_1/2\sqrt{Dt})}{1-\mathrm{erf}\,(x_2/2\sqrt{Dt})} \qquad \text{(XII.47)}$$

se poate calcula coeficientul de difuzie.

În cazul cînd difuzia are loc din sursă limitată, atunci utilizînd formula (XII.10) se poate exprima coeficientul de difuzie astfel:

$$D=\frac{1}{4t}\cdot\frac{x_2^2-x_1^2}{\ln\,[(C(x_1)/C(x_2)]}. \qquad \text{(XII.48)}$$

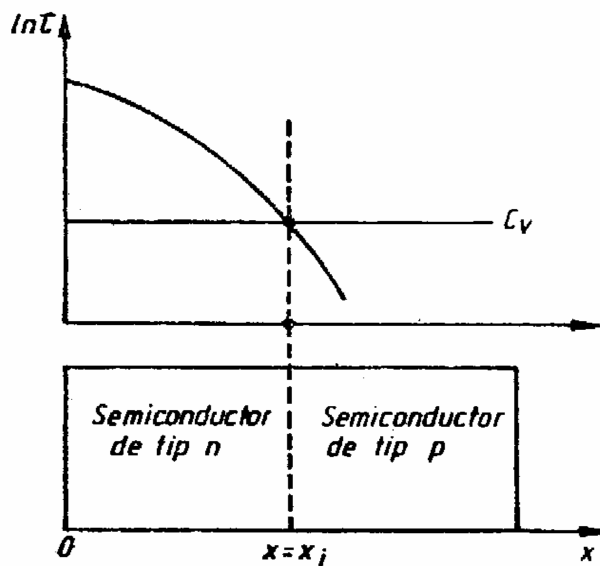


Fig. XII.12. Formarea unei joncțiuni $p-n$ a stratului difuzat cu substratul

Pentru evaluarea adîncimii de pătrundere a joncțiunilor sînt utilizate cîteva metode.

Metoda colorării selective constă în șlefuirea sub unghi mic, $\alpha \simeq 1-5°$, față de planul joncțiunii formate de stratul difuzat cu substratul și apoi, în acțiunea chimică a unui colorant. Primul colorant a fost HF concentrat în care se adaugă 0,1—0,5% HNO_3, iar mai tîrziu acidul azotic a fost înlocuit de acidul fosforic sau de alți compuși chimici. Prin acțiunea colorantului, regiunea p a joncțiunii capătă o culoare închisă, iar regiunea n rămîne neschimbată la culoare. Cu ajutorul unui microscop se poate citi distanța l de la suprafață pînă la planul șlefuirii (fig. XII.13) și cunoscînd unghiul α se poate determina adîncimea stratului difuzat cu ajutorul relației:

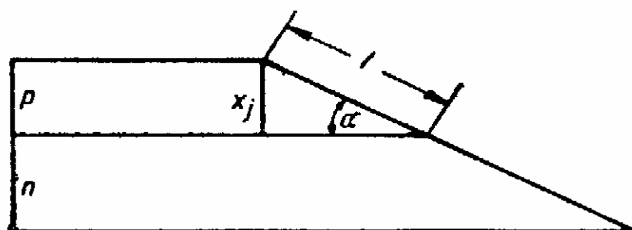


Fig. XII.13. Șlefuirea sub unghi în metoda colorării selective

$$x_j=l\,\mathrm{tg}\,\alpha. \qquad \text{(XII.49)}$$

Reacțiile care au loc la suprafață nu sînt în totalitate clarificate. Se presupune că la suprafața regiunii p a Si se formează un strat amorf de SiO.

Metoda depunerii electrochimice constă în cufundarea joncțiunii $p-n$ șlefuite sub unghiul α într-o soluție a uneia din sărurile $CuSO_4$, $AgNO_3$ sau $AuCl_3$ cu acid fluorhidric sau cu o soluție bazică încălzită și în observarea joncțiunii pînă în momentul delimitării clare a regiunii n de regiunea p. Procesele fizico-chimice care au loc la interfața electrolit-semiconductor sînt cauzate de faptul că regiunile n și p ale siliciului au potențiale de contact diferite cu soluția acidă sau cu cea bazică. De obicei, mai întîi regiunea n a joncțiunii este acoperită cu metal. Siliciul din rețea este înlocuit cu ionii unor metale, ca Ag, Cu și Au, deoarece potențialul electrochimic al siliciului este mai mare decît cel al ionilor

de metale. Depunerea metalului este însoţită de disocierea siliciului la anod, care are loc prin formarea unui oxid. Rolul HCl sau al bazelor încălzite este tocmai de a dizolva stratul de oxid.

În tabelul XII.3, după T u r n e r [10], sînt date cîteva reţete de soluţii utilizate pentru depunerea electrochimică a metalelor Sb, Cu, Ag, Pb şi Au, în vederea determinării adîncimii de pătrundere a joncţiunilor $p-n$ la Si.

Tabelul XII.3

Metalul care se depune	Sarea	Cantitatea g/l	HF (48%) cm³/l
Sb	SbF_3	400	500
Cu	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	200	10
Ag	$AgHO_3$	40	4
Pb	$N_2PbCl_6 \cdot 6\,H_2O$	3	2
Au	$AuCl_3$	10	0,3

Acidul fluorhidric din compoziţia soluţiilor are rolul de a interacţiona cu SiO_2 conform reacţiei



$$SiO_2+6\,HF \rightarrow H_2SiF_6+2\,H_2O$$

şi de a forma complexul H_2SiF_6 care se dizolvă în apă. În felul acesta, reacţia anodică se dezvoltă în continuare, pînă în momentul cînd regiunea n este delimitată clar de regiunea p a joncţiunii.

Metoda tensiunii fotovoltaice, perfecţionată relativ recent [9], dă rezultate mult mai bune decît metodele descrise anterior, permiţînd determinarea adîncimilor joncţiunilor începînd cu 0,5 pînă la 10 μm şi cu o precizie de ± 2% din valoarea medie a adîncimii joncţiunii. În acest scop, joncţiunea cu stratul difuzat se şlefuieşte sub un unghi $\alpha=1°$, iar regiunile n şi p ale joncţiunii sînt conectate la un preamplificator de bandă largă, iar apoi la un nanovoltmetru selectiv sincronizat pe frecvenţa pulsurilor de lumină (figura XII.14). Dimensiunea fasciculului de lumină se reglează între 10,5 şi 2,5 μm. Cu ajutorul unui şurub micrometric se deplasează joncţiunea $p-n$ astfel încît fasciculul de lumină să mături toată suprafaţa şlefuită începînd de la marginea superioară a regiunii pînă se ajunge în regiunea n. Semnalul pe nanovoltmetru la început creşte, trece printr-o regiune plată şi apoi scade rapid. Aşa cum arată evaluările teoretice [9], adîncimea de pătrundere a joncţiunii corespunde poziţiei pe micrometru cînd semnalul începe să scadă. Fixînd această poziţie şi cunoscînd unghiul α se poate determina imediat mărimea x_j. Suprafaţa şlefuită rămîne perpendiculară pe fasciculul de lumină în tot timpul deplasării.

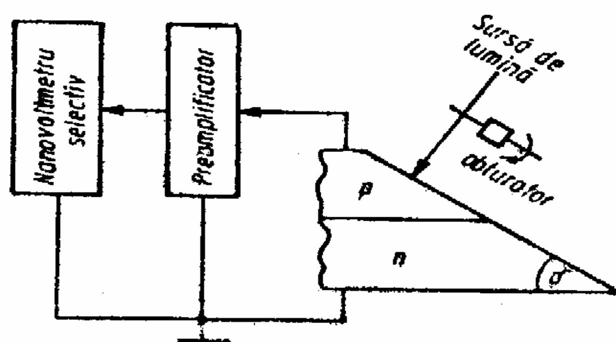


Fig. XII.14. Schema instalaţiei pentru determinarea adîncimii de pătrundere a joncţiunii prin metoda măsurării tensiunii fotovoltaice

Mai remarcăm faptul că metoda tensiunii fotovoltaice este mai generală decît metodele fizico-chimice descrise mai sus, putînd fi aplicată la joncţiuni din alte materiale semiconductoare decît Si.

12.9.2. METODA ÎNDEPĂRTĂRII SUCCESIVE A STRATURILOR DE LA SUPRAFAȚĂ

În această metodă se presupune că stratul difuzat este format din straturi elementare consecutive, cu grosimile $\Delta l_i = l_{i+1} - l_i$ ($i = 1, 2, \ldots$), în care concentrația difuzantului este constantă. Rezistivitatea semiconductorului pe direcția de difuzie este egală cu suma rezistivităților straturilor elementare. Prin această metodă se poate studia difuzia donorilor într-un semiconductor de tip p sau a acceptorilor într-un semiconductor de tip n. Joncțiunea care se formează între stratul difuzat și substrat acționează ca un strat izolator.

Schema măsurării conducției straturilor elementare Δl_i și distribuția difuzantului sînt arătate în figura XII.15. Măsurătorile electrice se fac prin metoda celor patru sonde. Prin sondele *1* și *4* se trece curentul I, iar căderea de tensiune U se măsoară între sondele *2* și *3*. Cu ajutorul valorilor curentului și tensiunii se poate calcula rezistivitatea la suprafața stratului i folosind formula [10],

$$\rho_{is} = \frac{U_i}{I_i} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} = 4{,}5324 \cdot \frac{U_i}{I_i} \cdot \qquad \text{(XII.50)}$$

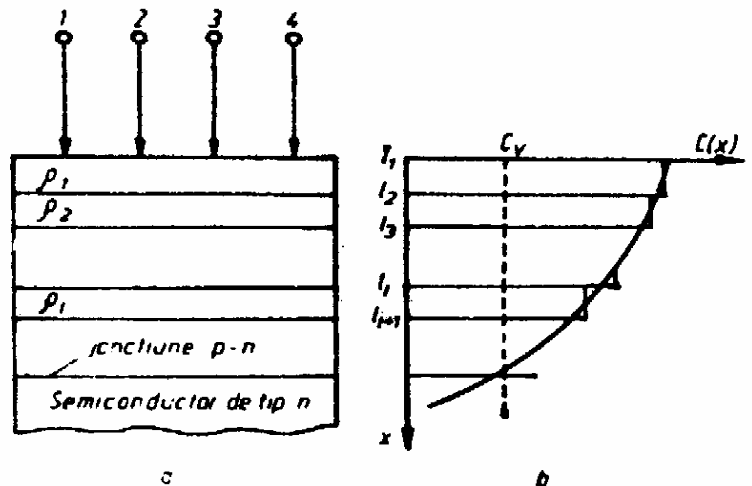


Fig. XII.15. Schema măsurării conducției electrice a straturilor elementare (*a*) și distribuția concentrației impurităților (*b*)

Dacă I_i, I_{i+1}, U_i și U_{i+1} sînt curenții și respectiv, tensiunile măsurate la suprafața stratului i și apoi la suprafața stratului $i+1$, atunci folosind formula (XII.50) se poate arăta că concentrația medie a impurităților în stratul i este dată de relația:

$$C_i(x) = C_v + \frac{\ln 2}{2\pi q \mu_{pi} \Delta l_i} \left(\frac{I_{i+1}}{U_{i+1}} + \frac{I_i}{U_i} \right) \qquad \text{(XII.51)}$$

unde q este sarcina electronului, iar μ_{pi} este mobilitatea medie a golurilor în stratul elementar i. Cunoscînd legea empirică de variație a mobilității cu concentrația impurităților și valoarea concentrației donorilor C_v în volum, din formula (XII.51) se poate calcula distribuția concentrației acceptorilor.

Formula (XII.51) este adevărată cînd distanța dintre sonde este mult mai mare decît grosimea stratului elementar Δl_i sau decît distanța pînă la marginea cea mai apropiată a stratului difuzat.

12.9.3. METODA CAPACITĂȚII STRATULUI DE BARAJ

Capacitatea stratului de baraj la joncțiunile $p-n$ este determinată de caracterul distribuției concentrației donorilor $N_d(x)$ și al acceptorilor $N_a(x)$.

Să analizăm o diodă (fig. XII.16) cu o distribuție lineară a impurităților de forma:

$$N_d - N_a = ax, \qquad \text{(XII.52)}$$

unde a este gradientul total al impurităţilor. Capacitatea unei joncţiuni cu o distribuţie lineară a impurităţilor în regiunea stratului de baraj este dată de formula [6] :

$$C=\left[\frac{qa\varepsilon^2}{12\,(U_{bi}+U)}\right]^{1/3} \qquad \text{(XII.53)}$$

unde U_{bi} este potenţialul intern al joncţiunii, iar U este căderea de tensiune pe stratul de baraj. Construind graficul :

$$\frac{1}{C^3}=f\,(U)$$

se obţine o dreaptă cu panta :

$$m=\frac{12}{qa\varepsilon^2}. \qquad \text{(XII.54)}$$

Cunoscînd constanta dielectrică ε a semiconductorului din formula (XII.54), putem determina gradientul concentraţiei impurităţilor.

Pentru simplitate, să presupunem, în continuare, că impurităţile donoare N_d sînt distribuite uniform, iar impurităţile acceptoare N_a difuzate sînt distribuite după legea :

$$N_a\,(x,\,t)=N_{as}\left(1-\operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \qquad \text{(XII.55)}$$

Dacă x_j este adîncimea joncţiunii, atunci din (XII.55) găsim relaţia :

$$\operatorname{erf}\frac{x_j}{2\sqrt{Dt}}=1-\frac{N_d}{N_{as}}. \qquad \text{(XII.56)}$$

Fig. XII.16. Polarizarea inversă a joncţiunii p—n (a) şi distribuţia impurităţilor (b) în metoda capacităţii stratului de baraj pentru studierea coeficientului de difuzie

Cunoscînd concentraţiile N_d şi N_{as}, putem calcula mărimea :

$$Z=\frac{x_j}{2\sqrt{Dt}}. \qquad \text{(XII.57)}$$

Gradientul concentraţiei impurităţilor acceptoare a se poate determina din variaţia capacităţii cu tensiunea de polarizare a joncţiunii şi este legat de coeficientul de difuzie prin relaţia :

$$a=\frac{\partial}{\partial x}\,(N_d-N_a)\Bigg|_{x=x_j}=N_{as}\frac{\partial}{\partial x}\operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\Bigg|_{x=x_j}. \qquad \text{(XII.58)}$$

Folosind formula :

$$\frac{\partial}{\partial y}\operatorname{erf}y=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\exp\,(-y^2), \qquad \text{(XII.59)}$$

din (XII.58) obţinem :

$$a=\frac{N_{as}}{\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x_j^2}{4Dt}\right). \qquad \text{(XII.60)}$$

Din (XII.57) şi (XII.60), pentru coeficientul de difuzie obţinem:

$$D=\frac{N_{as}^{2}}{\pi t a^{2}}\exp\left(-2Z^{2}\right). \qquad \text{(XII.61)}$$

Metoda capacitivă pentru studierea difuziei este aplicabilă numai în cazul cînd în regiunea stratului de baraj nu există nivele adînci. În cazul cînd concentraţia nivelelor adînci este mare, capacitatea stratului de baraj depinde de frecvenţa semnalului de sondaj în măsurarea capacităţii. În relaţiile deduse mai sus, s-a presupus că semiconductorul în care se studiază difuzia nu conţine nivele adînci. Cu toate acestea, metoda capacităţii stratului de baraj este larg utilizată pentru studiul difuziei impurităţilor care dau nivele puţin adînci în semiconductori şi în special, a impurităţilor care au coeficient de difuzie mic.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*. Vol. I, *Oxidation, Diffusion and Epitaxy*. Editori R. M. Burger şi R. P. Donovan, New Jersey, 1967.

[2] A. Goetzberger, W. Shockley. J. Appl. Phys. **31**, 1960, p. 1821.

[3] C. T. Sah, H. Sello, D. A. Tremer. J. Phys. Chem. Solids. **11**, 1959, p. 288.

[4] S. Maekawa, T. Oshida. J. Phys. Soc. Japan. **19**, 1964, p. 253.

[5] S. Hariuchi, J. Yamaguchi. Jap. J. Appl. Phys. **1**, 1962, p. 314.

[6] A. S. Grove. *Fizica şi tehnologia dispozitivelor semiconductoare*. Editura tehnică, Bucureşti, 1973.

[7] C. S. Fuller. Phys. Rev. **86**, 1952, p. 136.

[8] R. D. Turner. J Electrochem. Soc. **106**, 1959, p. 701.

[9] A. H. Tong, P. A. Schumann, A. Dupnok. *Semiconductor Silicon*. Editori R. R. Haberrecht, E. L. Kern, The Electrochem. Soc., **1969**.

[10] F. M. Smits. Bell System Tech. J. **37**, 1958, p. 711.

[11] R. B. Allen. H. Bernstein, A. D. Kurtz. J. Appl. Phys. **31**, 1960, p. 334

CAPITOLUL XIII

IMPLANTAREA IONICĂ

13.1. CONSIDERAŢII GENERALE

Iniţial, fasciculele de ioni erau utilizate în tehnologia dispozitivelor cu semiconductori numai pentru curăţarea suprafeţelor. Probabil de la experienţele de acest gen a plecat şi ideea de a utiliza fasciculele de ioni pentru a modifica proprietăţile electrice în regiunea suprafeţei semiconductorilor. Primele experienţe în acest sens au fost efectuate între anii 1950 şi 1960. Abia în anul 1962 au fost realizate primele dispozitive pe bază de semiconductori, cu caracteristici electrice bune, prin metoda implantării de ioni. Din acest moment începe un studiu sistematic al proceselor fizice şi tehnologice legate de implantarea ionică în materialele semiconductoare. Rezultatele obţinute au dovedit că metoda dopării prin implantare de ioni prezintă un deosebit interes pentru electronica semiconductorilor, iar în anumite cazuri este de neînlocuit în comparaţie cu metodele clasice de formare a joncţiunilor (difuzia, doparea din topitură, alierea sau doparea în timpul creşterii epitaxiale). Este uşor de remarcat faptul că metodele clasice de dopare a semiconductorilor presupun temperaturi înalte, care de multe ori duc la efecte secundare nedorite în procesele tehnologice.

Doparea semiconductorilor prin implantarea ionilor nu este un proces termic şi de aici decurg o serie de avantaje. Tratamentele termice care se fac în cursul implantărilor de ioni sînt mult mai coborîte decît temperaturile la care se fac dopările prin difuzie. În felul acesta pot fi evitate o serie de efecte ca micşorarea timpului de viaţă al purtătorilor de sarcină sau deformarea frontului de dopare.

O particularitate importantă a dopării semiconductorilor prin metoda implantării de ioni constă în aceea că introducerea unei anumite concentraţii de impurităţi nu depinde de proprietăţile substratului, ci de sistemul extern (natura şi energia ionilor incidenţi). Concentraţia impurităţilor introduse prin metoda implantării nu depinde de solubilitatea acestora în semiconductorul care trebuie dopat. Ilustrativ, în acest sens este următorul exemplu. Prin metodele obişnuite de creştere, CdS se obţine numai cu conducţie electronică şi prin procedeele clasice nu s-a putut converti în CdS cu conducţie de goluri. Cercetările efectuate recent au arătat că prin metoda implantării se pot realiza homojoncţiuni pe CdS.

Principalii factori care determină, în ultimă instanţă, eficienţa utilizării practice a metodei implantării de ioni se pot formula astfel :

— distribuţia parcursurilor atomilor implantaţi;
— gradul şi caracterul perturbării ordinii în reţeaua cristalină ;
— localizarea atomilor introduşi în reţeaua cristalină;
— caracteristicile electrice ale cristalului după implantarea ionică şi tratamentul termic.

În acest capitol, pe lîngă problemele enunţate mai sus, ne vom opri şi asupra aplicaţiilor în tehnologia planară a metodei implantării de ioni.

13.2. DISTRIBUŢIA PARCURSURILOR IONILOR IMPLANTAŢI

Prin *implantarea ionică* se înţelege introducerea de atomi în stratul de suprafaţă al plachetei de semiconductor sau de alt material solid, prin bombardarea lui cu un fascicul de ioni a căror energie poate fi de la cîţiva keV pînă la sute de keV.

Procesul implantării ionice este ilustrat schematic în figura XIII.1. Echipamentul pentru implantare (fig. XIII.1 *a*) constă dintr-o sursă de ioni care sînt acceleraţi spre un separator magnetic de unde, printr-un sistem de corecţie

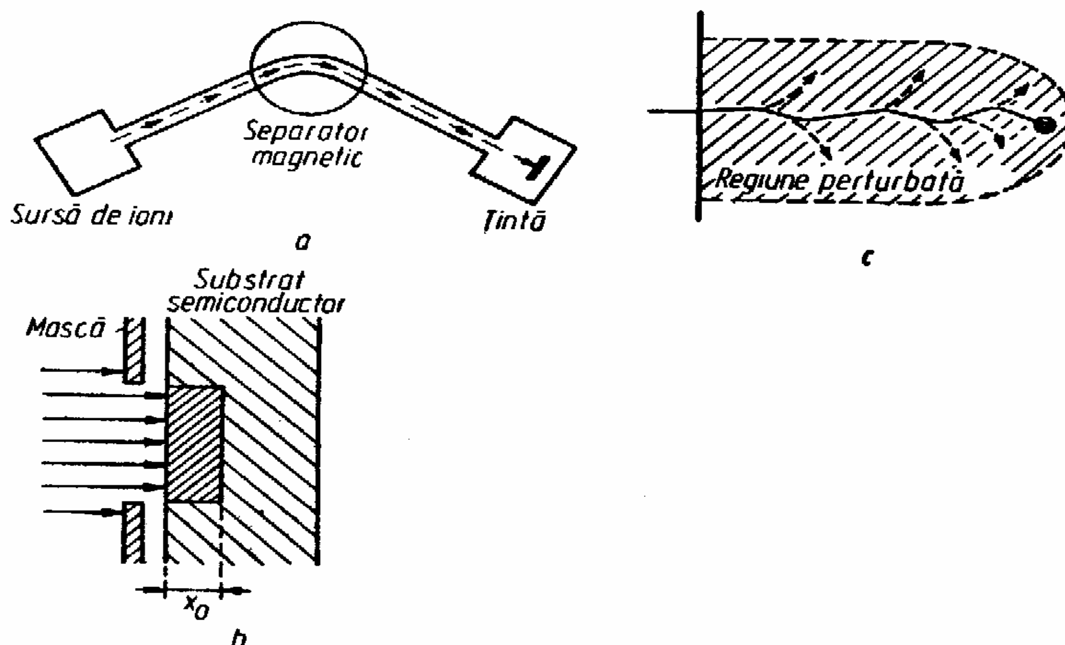


Fig. XIII.1. Reprezentarea schematică a procesului de implantare ionică :

a — echipamentul de implantare; *b* — controlul geometriei stratului implantat cu ajutorul unei măşti metalice; *c* — regiune perturbată în cristal în urma ciocnirii ionului incident cu atomii din nodurile reţelei

şi deflexie, vin la suprafaţa ţintei. Valorile tipice ale curentului de ioni pentru implantare sînt cuprinse între 1 şi 10 μA, iar valorile tensiunilor de accelerare, în mod obişnuit, sînt între 20 şi 500 keV. Geometria stratului implantat este determinată de masca de metal utilizată (fig. XIII.1 *b*) sau de stratul de oxid care trebuie să fie suficient de gros pentru a opri ionii. În momentul pătrunderii ionilor în reţeaua cristalină a ţintei se vor ciocni cu nodurile reţelei producînd defecte structurale şi perturbînd simetria cristalului în vecinătatea traiectoriei (fig. XIII.1 *c*). Între două ciocniri, ionii interacţionează cu electronii, cedîndu-le o parte din energia lor, dar nu-şi vor schimba traiectoria. Traiectoria ionilor se modifică în urma ciocnirii cu nucleele din nodurile reţelei cristaline. Distanţa parcursă de ion în ţintă, de la locul de incidenţă pînă la locul unde este frînat, poartă denumirea de *parcurs*. Parcursul total este format din mai multe porţiuni lineare. Vectorul care uneşte punctul de incidenţă cu punctul unde se opreşte ionul poartă denumirea de *vector de parcurs* şi, aşa cum se poate observa din figura XIII.2, este dat de

$$\vec{R}=\vec{r}_1+\vec{r}_2+\vec{r}_3+\ \ldots\ \vec{r}_n. \qquad \text{(XIII.1)}$$

Proiecţia vectorului de parcurs pe direcţia fasciculului incident de ioni poartă denumirea de *vectorul parcursului normal* şi se notează cu $\vec{R}_p$. Distribuţia spaţială a atomilor implantaţi poartă denumirea de *profil de frînare* sau *profil de implantare.*

Procesul de formare al profilurilor de frînare are loc în mai multe stadii şi este determinat de influenţa reţelei cristaline asupra mişcării ionilor în cristal. Primii ioni care vin produc o serie de defecte structurale în reţea şi deci următorii ioni nu se vor mai mişca în aceleaşi condiţii. Prin urmare, profilul final al implantării nu este altceva decît o superpoziţie de profiluri elementare.

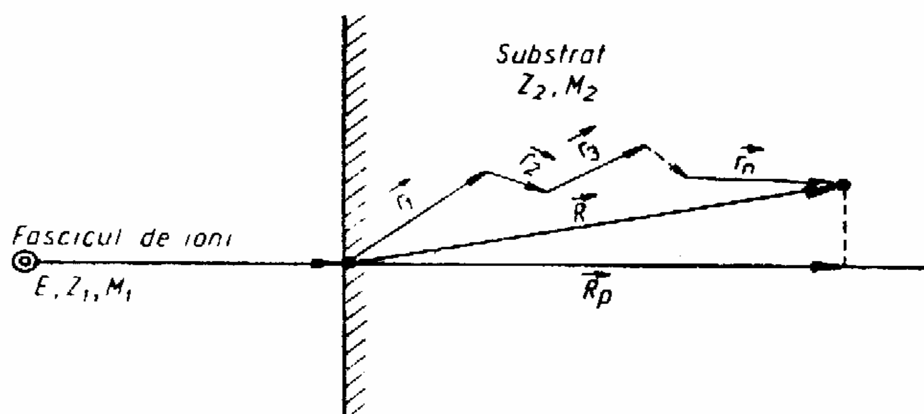


Fig. XIII.2. Parcursul ionilor în ţintă

Din punct de vedere teoretic, este mult mai simplu să analizăm procesul de frînare a ionilor în substanţe amorfe. Rezultatele care se obţin, în multe cazuri importante din punct de vedere practic, au aceeaşi formă şi dau informaţii utile şi pentru semiconductorii monocristalini.

Teoria parcursurilor şi distribuţia spaţială a ionilor în corpurile amorfe a fost analizată în [2, 3] şi este cunoscută în literatură [1, 4] sub denumirea de teoria LSS (L i n d h a r d-S c h a r f f-S c h i o t t). Scopul teoriei este de a găsi o expresie matematică care să descrie dependenţa distribuţiei spaţiale a parcursurilor în funcţie de energia ionilor incidenţi. În acest scop se face ipoteza că energia ionilor este cedată ţintei prin două mecanisme :

— interacţiunea ionilor cu atomii corpului amorf ;

— interacţiunea electronilor ionului în mişcare cu electronii legaţi sau liberi ai solidului care formează ţinta.

Aceste două mecanisme mai sînt denumite *frînare nucleară* şi respectiv, *frînare electronică*. Principiile teoretice pentru descrierea acestor mecanisme au fost formulate de B o h r, cu mult timp înainte de apariţia teoriei LSS. În urma ciocnirilor cu atomii, ionul este deviat sub un unghi care depinde de parametrul de ciocnire şi de masele particulelor care se ciocnesc. Traiectoriile ionilor sînt curbe destul de complicate şi au un caracter statistic.

Dacă $M_1 \gg M_2$, unde M_1 — masa ionului, M_2 — masa atomului ţintei, atunci deviaţiile sînt mici şi ionul se deplasează aproape pe direcţia de incidenţă şi deci parcursul total se va deosebi cu puţin de parcursul normal.

În cazul cînd $M_1 \lesssim M_2$, iar energia ionului nu este prea mare, traiectoria parcursului este complicată şi $R_p \ll R$.

Datorită caracterului statistic al mişcării ionilor, mărimile R_p şi R nu au o valoare fixă şi vor oscila în jurul valorilor medii, $\overline{R}_p$ şi $\overline{R}$ (fig. XIII.3). În cazul cînd fasciculul incident de ioni este normal pe ţintă, evident, $\overline{R}_p$ reprezintă *adîncimea medie de pătrundere a ionului*. Prin definiţie,

$$\overline{R}_p = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} xN(x)\,dx}{\int_{-\infty}^{+8} N(x)\,dx} \qquad \text{(XIII.2)}$$

unde x este coordonata socotită de la suprafaţa ţintei, iar $N(x)$ este funcţia care descrie profilul de frînare. Remarcăm faptul că în teoria LSS, ţinta se consideră infinită, în timp ce în situaţii reale avem un mediu amorf semiinfinit.

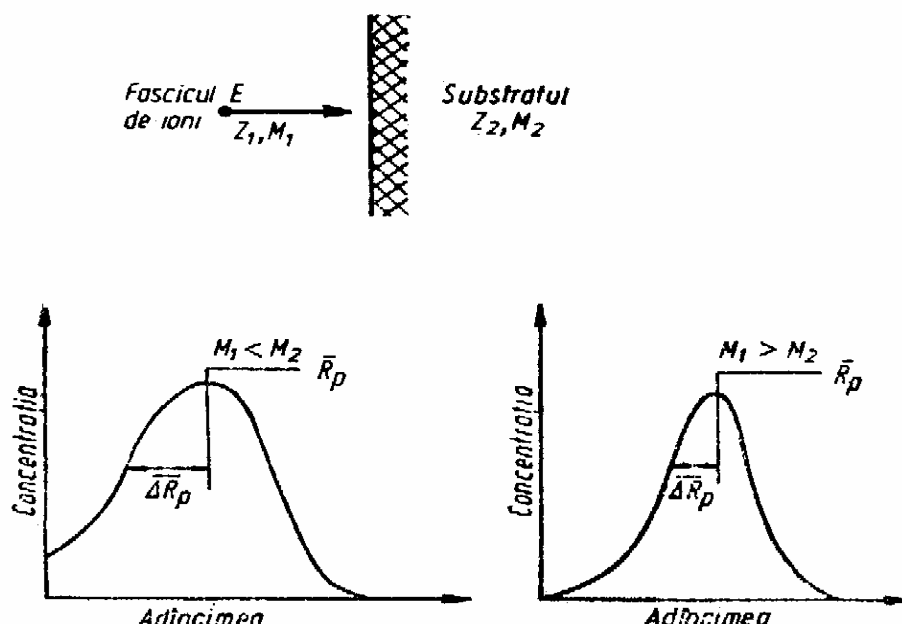


Fig. XIII.3. Distribuţiile ionilor implantaţi în substratul amorf cînd masa ionului implantat M_1 este mai mică sau mai mare decît masa M_2 a atomului din ţintă

O altă caracteristică a profilului este ***abaterea medie pătratică a parcursului normal***, definită prin relaţia :

$$\overline{\Delta R}_p = \left[\int_{-8}^{+\infty} (x-\overline{R}_p)^2 N(x)\,dx \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty} N(x)\,dx\right]^{1/2}. \qquad \text{(XIII.3)}$$

În multe cazuri se consideră că profilul are o formă gaussiană:

$$N(x) \sim \exp\left[-\frac{(x-b)^2}{2a^2}\right]. \qquad \text{(XIII.4)}$$

Forma profilului de frînare nu se deosebeşte mult de (XII.4) şi, pentru evaluări aproximative, se poate considera că maximul distribuţiei are loc în $x=\overline{R}_p$, iar punctele unde concentraţia scade de două sau de zece ori faţă de concentraţia maximă a atomilor implantaţi se află la distanţele 1, 2 $\overline{\Delta R}_p$ şi respectiv, 2 $\overline{\Delta R}_p$.

Problema importantă a implantării ionice constă în calcularea sau determinarea experimentală a parametrilor $\overline{R}_p$ şi $\overline{\Delta R}_p$. În teoria LSS, aceşti parametri se calculează după următoarea schemă. Energia pe care o pierde ionul pe unitatea de distanţă străbătută se poate scrie sub forma :

$$\frac{dE}{dx}=\left(\frac{dE}{dx}\right)_n+\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \qquad \text{(XIII.5)}$$

unde indicii n şi e denotă frînarea nucleară şi respectiv, electronică. În continuare, se introduc mărimile adimensionale ε şi ρ pentru energie şi parcursul $\overline{R}$, definite prin relaţiile [1, 2] :

$$\varepsilon=E\cdot\frac{0{,}885\,a_0M_2}{q^2Z_1Z_2(Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3})^{1/2}(M_1+M_2)}, \qquad \text{(XIII.6)}$$

$$\rho=\overline{R}\cdot\frac{4\pi\,(0{,}885)^2a_0^2\,N_0N_1N_2}{(Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3})\,(M_1+M_2)^2}, \qquad \text{(XIII.7)}$$

unde a_0 — raza primei orbite Bohr a atomului de hidrogen ; q — sarcina electronului ; Z_1 şi Z_2 — numerele atomice ale ionului şi respectiv, ale atomului ţintei ; N_0 — numărul atomilor într-un cm^3 din ţintă. Cu aceste notaţii, formula (XIII.5) se transcrie astfel :

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho}=\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n+\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_e. \qquad \text{(XIII.8)}$$

Pentru $(d\varepsilon/d\rho)_e$, în teoria LSS se obţine expresia :

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_e=k\,\varepsilon^{1/2}, \qquad \text{(XIII.9)}$$

unde

$$k=\frac{0{,}0793\,Z_1^{1/2}Z_2^{1/2}(M_1+M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3})^{3/4}M_1^{3/2}M_2^{3/2}}. \qquad \text{(XIII.10)}$$

Valorile numerice pentru k sînt cuprinse între 0,1 şi 0,5 [3].

Utilizînd o secţiune diferenţială de împrăştiere dedusă cu ajutorul unui potenţial de interacţiune între atomi de forma potenţialului Thomas-Fermi, se poate arăta că frînarea nucleară $(d\varepsilon/d\rho)_n$ se poate exprima numai în funcţie de ε.

În figura XIII.4 este prezentată dependenţa teoretică a frînării nucleare (curba *1*) şi electronice (curba *2*) în funcţie de $\varepsilon^{1/2}$.

La energii mari ale ionilor, aşa cum se poate observa din figura XIII.4, frînarea electronică joacă un rol important în determinarea lui ρ. În acest caz, considerînd :

$$S_n=\left(\frac{dE}{dx}\right)_n=S_n^0=\text{const.}; \qquad \text{(XIII.11)}$$

$$S_e=\left(\frac{dE}{dx}\right)_e=S_e=k'E^{1/2} \qquad \text{(XIII.12)}$$

şi presupunînd că energia ionului incident este E_0, valoarea medie a parcursului se poate aproxima prin relaţia

$$\overline{R}=\frac{1}{N_0}\int_0^{E_0}\frac{dE}{S_n^0+S_e}. \qquad \text{(XIII.13)}$$

Efectuînd integrarea în (XIII.13), obţinem :

$$\bar{R}=\frac{2}{N_0 k'^2}\left[S_e^0-S_n^0 \ln \left(1+\frac{S_e^0}{S_n^0}\right)\right], \qquad (XIII.14)$$

unde

$$S_e^0=k' E_0^{1/2} . \qquad (XIII.15)$$

În figura XIII.5 este prezentată dependenţa teoretică a parcursului redus ρ în funcţie de energia ε, cînd frînarea electronică este neglijată (curba $Th-F$) şi cînd este luată în consideraţie frînarea electronică ($k=0,4$). Prin linie întreruptă este prezentată dependenţa $\rho=3,06\,\varepsilon$ dedusă din secţiunea nucleară de frînare S_n^0 din figura XIII.4. Observăm că pentru $\varepsilon\leqslant 0,05$, aproximaţia $\rho=3,06\,\varepsilon$ nu este utilă, deoarece este supraestimată frînarea nucleară, iar pentru $\varepsilon\gtrsim 0,5$, influenţa frînării electronice nu se poate neglija.

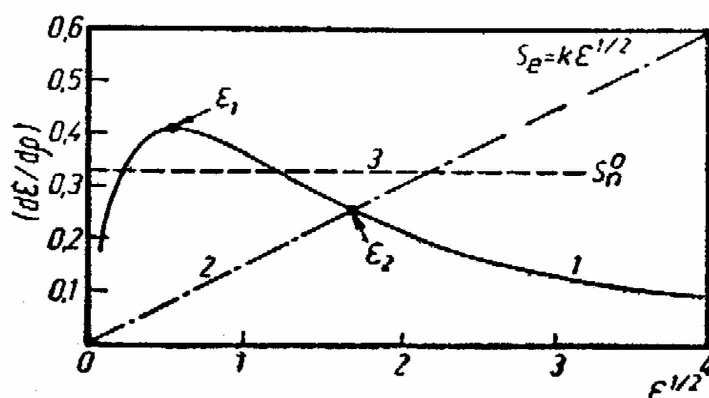


Fig. XIII.4. Dependenţa teoretică a frînării nucleare (curba 1) şi electronice (curba 2) în funcţie de $\varepsilon^{1/2}$ ($\varepsilon^{1/2}$ este proporţional cu viteza ionilor). Curba orizontală 3 reprezintă o secţiune de frînare constantă, similară cu cea utilizată de Bohr [3]

Prin urmare, componenta nucleară de frînare joacă un rol important pentru energii mici ale ionilor şi este maximă pentru $\varepsilon=0,35$ (punctul ε_1 din figura XIII.4). Frînarea electronică este proporţională cu viteza ionilor din fascicul ($S_e=k\ \varepsilon^{1/2}$) şi devine dominantă pentru $\varepsilon>\varepsilon_2$ (punctul ε_2 din figura XIII.4). Pentru valori ale energiei ionilor şi mai mari, mărimea $(d\varepsilon/d\rho)_e$ trece printr-un maxim în punctul ε_3 şi apoi scade după legea ε^{-1}. În domeniul energiilor mari ale ionilor, cînd viteza lor depăşeşte viteza electronilor de pe orbite, se utilizează formula lui Bethe. Acest domeniu de energii este studiat intens în fizica nucleară şi nu prezintă interes pentru tehnologia dopării semiconductorilor prin implantare ionică.

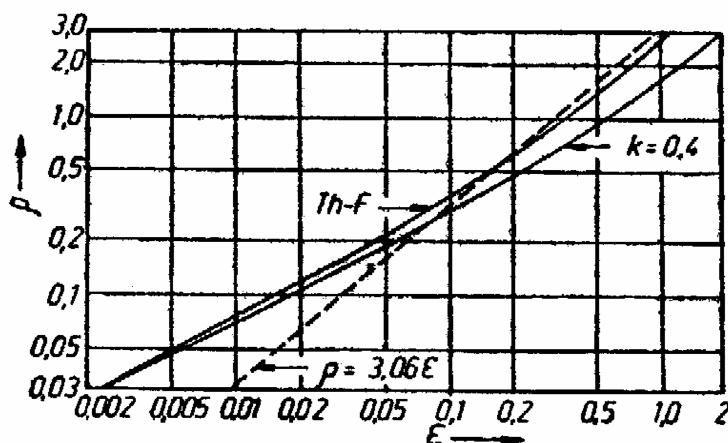


Fig. XIII.5. Dependenţa teoretică a parcursului de energie pentru $\varepsilon<2$. Curba Th—F este pentru $k=0$ (neglijarea frînării electronice), iar curba $\rho=3,06\,\varepsilon$ este dedusă pentru secţiunea de frînare S_n^0 din figura XIII.4 [3]

În tabelul XIII.1 sînt prezentate valorile energiei E_3 corespunzătoare maximului expresiei $(d\varepsilon/d\rho)_e$, cît şi valorilor energiilor E_1 şi E_2 corespunzătoare maximului expresiei $(d\varepsilon/d\rho)_n$ şi respectiv, egalităţii $(d\varepsilon/d\rho)_e=(d\varepsilon/d\rho)_n$.

Parcursul calculat în cadrul teoriei LSS reprezintă distanţa totală parcursă de ion pînă în momentul opririi. În cazurile practice ale implantării

Tabelul XIII.1

Tipul ionilor	E_1, keV			E_2, keV			E_3, keV
	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	
B	3	7	12	17	13	10	$3 \cdot 10^3$
P	17	29	45	140	140	130	$3 \cdot 10^4$
As	73	103	140	800	800	800	$2 \cdot 10^5$
Sb	180	230	290	2 000	2 000	2 000	$6 \cdot 10^5$
Bi	530	600	700	6 000	6 000	6 000	$2 \cdot 10^5$

ionice prezintă interes parcursul normal $\bar{R}_p$ (fig. XIII.2). Pentru determinarea parcursului normal $\bar{R}_p$, în [5] a fost propus un coeficient de corecție dat de relația

$$\frac{\bar{R}}{\bar{R}_p} = \frac{\rho}{\rho_p} = \left(1 + b\,\frac{M_2}{M_1}\right), \tag{XIII.16}$$

unde b este o funcție care variază lent cu energia E și parcursul $\bar{R}$. În regiunea energiilor unde predomină frînarea nucleară și în cazul cînd $M_1 > M_2$, cu bună aproximație, este satisfăcută egalitatea :

$$\frac{\bar{R}}{\bar{R}_p} = 1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{M_2}{M_1}\,. \tag{XIII.17}$$

Odată cu creșterea energiei ionilor, cînd mecanismul de frînare electronică începe să acționeze, valoarea lui b scade. Unele dificultăți în calcularea parcursului apar în cazul cînd ținta este formată din atomii a două sau mai multe elemente. Dacă numărul de ordine al atomilor care formează compusul binar nu diferă prea mult, atunci se poate considera că ținta este formată din același tip de atomi și parcursul ionilor se calculează în mod obișnuit după teoria LSS. Chiar și în cazul cînd numărul de ordine al atomilor care formează compusul binar se deosebește esențial, ca în cazul Ta_2O_5, Al_2O_3 sau GaP, se pot găsi formule simple pentru calcularea parcursului, dacă se presupune că pentru ambele elemente care formează compusul, predomină același mecanism de frînare a ionilor. Asta înseamnă că rapoartele (ε/E) au valori apropiate (formula XIII.6 și deci curbele care descriu dependența $(d\rho/d\varepsilon) = f(\varepsilon^{1/2})$ au aproximativ aceeași pantă. În aceste condiții, pentru parcursul ionilor în ținta formată din elementele A și B, cu concentrațiile atomice X_A și X_B, se poate scrie formula :

$$\frac{1}{\bar{R}} = \frac{X_A}{\bar{R}_A} + \frac{X_B}{\bar{R}_B}, \tag{XIII.18}$$

unde $\bar{R}_A$ și $\bar{R}_B$ sînt parcursurile ionilor în substanțele pure formate din elementele A și respectiv, B.

În implantarea ionică prezintă interes nu numai parcursul ionilor, ci și distribuția parcursurilor, adică abaterea parcursurilor de la valoarea medie. Dacă nu există forțe care să dirijeze ionii în anumite direcții preferențiale, atunci se poate presupune o distribuție gaussiană a parcursurilor, iar pentru a caracteriza dispersia valorilor lor se utilizează abaterea medie pătratică $\Delta\bar{R}_p$, definită de formula (XIII.3). În acest caz, distribuția gaussiană (XIII.4) are forma :

$$N(x) = \frac{Nd}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta\bar{R}_p} \exp\left[-\frac{(x-\bar{R}_p)^2}{2\Delta\bar{R}_p^2}\right]. \tag{XIII.19}$$

Estimarea valorii lui $\Delta \bar{R}$ pentru implantarea ionică în semiconductori, în cazul cînd $\varepsilon < 10$, se face cu ajutorul relației [6]:

$$\Delta \bar{R}_p = 0{,}4\ \bar{R}_p \cdot \frac{2\,(M_1 M_2)^{1/2}}{M_1 + M_2}. \qquad \text{(XIII.20)}$$

Odată cu creșterea energiei ionilor se constată că $(\Delta \bar{R}_p / \bar{R}_p)$ scade cînd începe să predomine mecanismul electronic de frînare.

În multe aplicații practice prezintă interes calcularea concentrației medii $\bar{n}$ a atomilor implantați la adîncimea $\bar{R}_p$. Dacă considerăm adevărată distribuția Gauss, atunci:

$$\bar{n} = \frac{N_a}{\Delta \bar{R}_p} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \simeq \frac{0{,}4\, N_a}{\Delta \bar{R}_p} \qquad \text{(XIII.21)}$$

unde N_a reprezintă numărul de ioni implantați în unitatea de suprafață. Dacă Φ (C/cm^2) reprezintă doza de iradiere, iar q_i sarcina unui ion, atunci:

$$N_a = \frac{\Phi}{q_i}, \qquad \text{(XIII.22)}$$

iar profilul concentrației impurităților implantate în funcție de adîncimea x va fi dat de expresia:

$$N(x) = \bar{n} \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x - \bar{R}_p}{\Delta \bar{R}_p}\right)^2\right]. \qquad \text{(XIII.23)}$$

La adîncimea $x = \bar{R}_p \pm 2\, \Delta \bar{R}_p$, concentrația impurităților scade pînă la $\bar{n}/10$, iar la adîncimea $x = \bar{R}_p \pm 3\, \Delta \bar{R}_p$ scade pînă la $\bar{n}/100$.

Rezultatele prezentate mai sus sînt adevărate numai în cazul implantării ionice în ținte amorfe, unde efectul canalizării nu se manifestă. Implantarea ionică în cristale prezintă o serie de particularități cauzate tocmai de simetria și structura lor.

13.3. EFECTUL CANALIZĂRII ÎN IMPLANTAREA IONICĂ

Pînă în anul 1963, în studiile teoretice și experimentale referitoare la implantarea ionică nu se lua în considerație dispunerea ordonată a atomilor în rețelele cristaline. Mai tîrziu, s-a dovedit că structura cristalină a țintei joacă un rol important în distribuția ionilor implantați. Dacă ionul se deplasează pe o direcție cristalografică cu indici mici, atunci viteza de pierdere a energiei este mai mică și pătrunde la o adîncime mai mare decît un ion care se mișcă într-o direcție cu indici cristalografici mari. Acesta este, de fapt, *efectul de canalizare* a ionilor implantați. De exemplu, în Si, ionii canalizați de As pătrund la o adîncime de 50 de ori mai mare decît ionii necanalizați.

Distribuția spațială a ionilor canalizați depinde de mulți parametri care de multe ori sînt greu de controlat:

— starea suprafeței țintei;
— temperatura țintei;
— doza de iradiere;
— orientarea fasciculului de ioni în raport cu cristalul.

În cazul efectului de canalizare, pe curba distribuţiei spaţiale a impurităţilor distingem cîteva regiuni distincte (fig. XIII.6). Porţiunea A corespunde ionilor necanalizaţi din fascicul. În această regiune se află nu mai puţin de 20% din concentraţia atomilor pentru dopare. Regiunea $B+C$ a profilului, care se află în domeniul adîncimilor mari de pătrundere, corespunde ionilor canalizaţi. Pe această porţiune a curbei de distribuţie, concentraţia scade rapid (de multe ori, exponenţial) pînă la $x=R_{max}$.

Mărimea R_{max} reprezintă parcursul ionilor canalizaţi pe toată distanţa străbătută şi poate depăşi cu mult valoarea lui R_p pentru ionii necanalizaţi. De exemplu, pentru ionii de fosfor cu energia $E=40$ keV implantaţi în Si amorf avem $\bar{R}_p=500$ Å, în timp ce pentru aceiaşi ioni canalizaţi pe direcţia <110> în Si monocristalin, se obţine $R_{max}=9\,000$ Å. Porţiunea din curba de distribuţie dintre $\bar{R}_p$ şi R_{max} caracterizează efectul decanalizării ionilor, adică ieşirea ionilor din canal în urma proceselor de cedare a energiei. Pentru multe tipuri de cristale, efectul decanalizării este puternic şi numai o fracţiune infimă din fasciculul ionic ajunge la adîncimea maximă R_{max}. Aşa cum se poate observa din figura XIII.6, adîncimea joncţiunii $p-n$ este mai mică decît R_{max}. În unele cristale, decanalizarea poate fi redusă mult şi atunci, în regiunea C a distribuţiei apare un maxim pronunţat care, aşa cum se arată în figura XIII.6, se taie pentru $x=R_{max}$. Profile de concentraţii cu două maxime clare, cauzate unul de ionii decanalizaţi, iar celălalt de ionii canalizaţi, s-au observat în multe materiale semiconductoare sau metale.

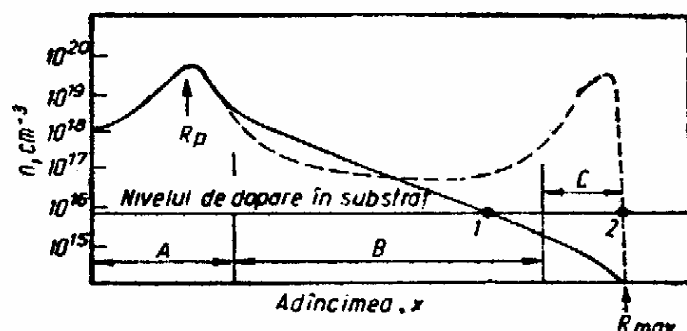


Fig. XIII.6. Profilul concentraţiei impurităţilor cînd are loc efectul de canalizare. Curba formată din linii întrerupte corespunde cazului ideal cînd decanalizarea este minimă, iar curba plină corespunde situaţiei cînd decanalizarea este puternică şi numai o fracţiune infimă din atomii implantaţi ajunge la adîncimea maximă R_{max}. Punctele 1 şi 2 corespund poziţiei joncţiunii p—n în cele două cazuri

Explicarea efectului de canalizare în implantarea ionică în monocristale constă în faptul că dacă un ion incident face un unghi mic cu un lanţ de atomi din reţea, atunci el este ghidat prin ciocniri succesive sub unghi mic cu mulţi atomi. Particula canalizată nu vine prea aproape de atomii din reţea. Cînd acest lucru se întîmplă, împrăştierea se face sub unghi mare şi are loc decanali-

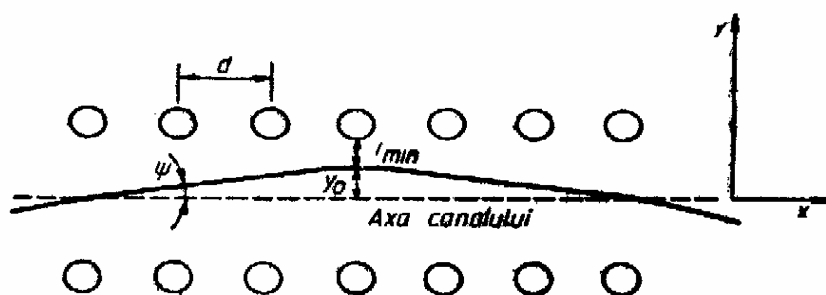


Fig. XIII.7. Reprezentarea schematică a traiectoriei particulei canalizate

zarea. Prin urmare, în cazul ionilor canalizaţi, energia se pierde prin interacţiunea cu electronii. Deoarece ionul se află un timp îndelungat între şirurile de atomi care formează reţeaua cristalină (în „canal") (fig. XIII.7), unde densi-

tatea electronilor este relativ mică, rezultă că frînarea electronică este mai redusă în comparaţie cu particulele necanalizate pentru care frînarea este mai pronunţată.

Dacă ionul intră în canal sub unghiul ψ faţă de axa canalului, atunci energia transversală se poate scrie sub forma :

$$E_1 = \frac{M_1 v^2 \sin^2 \psi}{2} = E \sin^2 \psi. \qquad \text{(XIII.24)}$$

În momentul cînd ionul traversează canalul, are energia cinetică transversală maximă egală cu $E \sin^2 \psi$ şi pe măsură ce se apropie de lanţul atomic se transformă în energie potenţială, $U(y)$. Dacă punctul y_0 reprezintă amplitudinea maximă a traiectoriei ionului în canal, atunci

$$E \sin^2 \psi = U(y_0)$$

sau

$$\psi = \sqrt{\frac{U(y_0)}{E}}, \qquad \text{(XIII.25)}$$

deoarece $\sin \psi \simeq \psi$.

În modelul elaborat de L i n d h a r d [7] se consideră că interacţiunea este continuă între ionul canalizat şi lanţul atomilor din reţea. Acest lucru se poate lua în considerare presupunînd că în regiunea distanţelor r_{min}, cînd ionul se apropie de lanţul atomic al reţelei, la actul împrăştierii contribuie un număr mare de atomi. Este uşor de văzut că în aceste condiţii trebuie să fie satisfăcută inegalitatea :

$$\frac{r_{min}}{\psi} > d. \qquad \text{(XIII.26)}$$

Potenţialul transversal de interacţiune se poate scrie sub forma :

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{d} \xi\left(\frac{r}{a}\right) \qquad \text{(XIII.27)}$$

unde a este raza de ecranare Thomas-Fermi dată de relaţia :

$$a = a_0 \cdot 0{,}8853\,(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2},$$

iar funcţia $\xi\left(\frac{r}{a}\right)$ se poate exprima prin relaţii analitice simple în cîteva cazuri particulare. Astfel, pentru energii mari ale ionilor incidenţi, cînd predomină frînarea electronică, se consideră $\xi(r/a) \simeq 2$ şi potenţialul transversal maxim este dat de

$$U_{max} = \frac{2 Z_1 Z_2 q^2}{d}. \qquad \text{(XIII.28)}$$

Remarcăm din (XIII. 28) că acest potenţial nu depinde de energia particulei incidente şi de raza de ecranare a. Introducînd (XIII.28) în (XIII.25) găsim că pentru a avea loc fenomenul de canalizare, unghiul de incidenţă ψ trebuie să satisfacă condiţia

$$\psi < \psi_1 = \left(\frac{2 Z_1 Z_2 q^2}{Ed}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XIII.29)}$$

La energii mai joase ale ionilor, potenţialul $U(r)$ depinde de raza de ecranare şi în acest caz, funcţia $\xi(r/a)$ se poate aproxima prin formula

$$\xi(r/a) = \left(\frac{a\sqrt{3}}{r}\right)^2. \qquad \text{(XIII. 30)}$$

Introducînd (XIII.30) în (XIII.27) şi utilizînd apoi formulele (XIII.25) şi (XIII.27), pentru condiţia de canalizare obţinem :

$$\psi < \psi_2 = \left(\psi_1 \frac{a}{d} \cdot \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\right)^{1/2} \simeq \left(\psi_1 \cdot \frac{a}{d}\right)^{1/2}. \quad \text{(XIII.31)}$$

Pentru cîteva impurităţi în Si, valorile unghiului critic de canalizare sînt :

	Direcţia canalului	
	<110>	<111>
Bor	3,7°	3,2°
Fosfor	4,5°	3,8°
Arsen	5,2°	4,4°

Fenomenul de canalizare poate avea loc atît pe direcţii axiale cît şi planare. Unghiul critic în cazul canalizării planare este cu aproximativ 1/3 sau 1/4 mai mic decît pentru canalizarea axială.

În cazurile reale de implantare ionică în semiconductori, chiar cînd direcţia fasciculului de ioni coincide cu axa canalului, numai o mică fracţiune din numărul total de ioni se va deplasa în cristal, în regim de canalizare, pînă la oprirea lor. Datorită împrăştierii pe oscilaţiile termice ale reţelei, pe defectele structurale sau impurităţi, ionii vor fi deviaţi cu un unghi mai mare decît ψ_2 şi ca urmare vor ieşi din canal, adică vor fi decanalizaţi. Cel mai puternic factor de decanalizare în cristalele semiconductoare covalente îl constituie defectele care apar în procesul implantării. Aşa cum vom vedea în continuare, pentru doze de iradiere mari, are loc procesul de amorfizare şi numărul ionilor canalizaţi scade rapid. Chiar şi în acest caz, o mică fracţiune din fluxul incident de ioni va trece prin stratul amorf de la suprafaţă, a cărui grosime, întotdeauna, este mai mică decît parcursul total al ionilor.

Calcularea teoretică a profilului de frînare a ionilor în monocristale este o problemă complicată şi care, deocamdată, nu a fost rezolvată în totalitate. Profilul de implantare poate fi împărţit în trei regiuni :

— prima regiune, situată în apropierea suprafeţei ţintei, cuprinde particulele care nu simt structura reţelei cristaline şi au o distribuţie asemănătoare cu cea din materialele amorfe ;

— urmează apoi o regiune care conţine particule decanalizate ;

— a treia regiune conţine particule decanalizate pînă în momentul frînării totale.

Adîncimea maximă de pătrundere a particulelor canalizate R_{max} este dată de relaţia [7] :

$$R_{max} = \alpha_R \sqrt{E} \quad \text{(XIII.32)}$$

unde α_R este o constantă care depinde de natura ionilor implantaţi şi de starea fizico-chimică a ţintei. Dacă procesele de difuzie nu afectează profilul de implantare, atunci formula (XIII.32) este verificată de rezultatele experimentale şi mărimea R_{max} determină adîncimea de pătrundere a joncţiunilor x_j formate prin implantare ionică. Cunoscînd mărimea x_j pentru o anumită energie E şi utilizînd formula (XIII.32), se poate determina adîncimea de pătrundere a joncţiunii şi pentru alte energii.

13.4. DEFECTE STRUCTURALE LA IMPLANTAREA IONICĂ

Procesul de frînare în cristal constă dintr-un număr mare de ciocniri ale ionului cu atomii din rețea. În urma unor astfel de ciocniri, ionul poate transmite atomilor suficientă energie pentru a-i scoate din nodurile rețelei. Atomii deplasați din nodurile rețelei, la rîndul lor, pot avea energie suficientă pentru a scoate alți atomi din nodurile rețelei. Astfel, în regiunea din vecinătatea traiectoriei ionului se declanșează, în cascadă, o serie de ciocniri atomice care au ca rezultat formarea defectelor structurale (vacanțe, interstițiali etc). Dacă crește numărul ionilor cu energie mare care vin pe suprafața cristalului, atunci regiunile cu defecte grupate pe traiectoria ionilor se pot suprapune și pot duce la formarea unui strat amorf.

Așa cum arătam mai sus, frînarea ionilor în cristal conține o componentă nucleară și una electronică. Dintre acestea, numai componenta nucleară determină dezordonarea rețelei cristaline pe direcția traiectoriei ionului. Prin urmare, un moment important în analizarea defectelor produse în rețea îl constituie delimitarea energiei pierdute de ion în procesul de frînare electronică, de energia pierdută în urma ciocnirilor cu atomii din nodurile rețelei cristaline.

Structura cristalină influențează nu numai distribuția spațială a parcursurilor, ci și mărimea energiei pierdute de ioni în urma ciocnirilor nucleare. De exemplu, o particulă canalizată bine cedează energia în principal interacționînd cu electronii și deci va produce un număr de defecte mai mic decît în cazul cînd s-ar deplasa sub un unghi mare față de direcțiile cristalografice cu indici mici. Lucrările teoretice efectuate pînă în prezent [8—11] sînt în măsură să evalueze numărul atomilor dislocați din nodurile rețelei. Pentru doze nu prea înalte, acest număr este egal cu ΦN_D, unde Φ — doza de iradiere (numărul de ioni incidenți/cm²) și N_D — numărul mediu de atomi deplasați de un singur ion. Pentru evaluarea lui N_D se poate utiliza o relație simplă:

$$N_D = \frac{E}{2E_D}, \quad E \gg E_D \tag{XIII.33}$$

unde E — energia ionului; E_D — energia minimă necesară pentru a disloca un atom din nodul rețelei cristaline. Valoarea lui E_D depinde de natura fizico-chimică a țintei. În cazul Si, de exemplu, avem $E_D = 22$ eV [9].

Pentru deducerea formulei (XIII.33) se fac o serie de ipoteze simplificatoare :

— în procesul ciocnirii, atomii se comportă ca niște sfere elastice ;

— toate ciocnirile sînt elastice și deci nu se cheltuiește energie pentru excitarea electronilor.

În cazul unor condiții mai puțin restrictive, pentru numărul de atomi dislocați se obține relația [9] :

$$N_D = \xi_p \cdot \frac{\nu(E)}{2E_D} \quad \text{pentru } E \gg E_D \tag{XIII.34}$$

unde $\nu(E) = E - \eta(E)$ este energia totală cheltuită de ion pentru ciocnirile elastice cu atomii, $\eta(E)$ este energia totală pierdută de ion pentru excitarea electronilor, iar ξ_p este un factor care depinde de forma potențialului de interacțiune și care poate fi considerat $\simeq 0{,}8$. Dependența energiei totale $\eta(\varepsilon)$, transmisă de ion electronilor cu care interacționează, în funcție de energia ε

a ionilor incidenți este prezentată în figura XIII.8, pentru cazul cînd $M_1 = M_2$. Dacă masele M_1 și M_2 sînt diferite, atunci sînt necesare calcule numerice. În tabelul XIII.2 sînt date valorile energiilor totale pierdute în urma ciocnirilor nucleare de către ionii rapizi din grupa a IV-a, în țintele din Si și Ge.

Fig. XIII.8. Dependența energiei $\eta(\varepsilon)$ de ε cînd $Z_1 = Z_2$, pentru trei valori ale parametrului de frînare electronică k, din formula (XIII.9.). Mărimile $\eta(\varepsilon)$ și ε sînt adimensionale

Numărul maxim al atomilor dislocați de ioni este calculat în [12] unde, utilizînd un potențial de tipul Thomas-Fermi, se obține:

$$N_D(E) = \frac{6}{\pi^2} \cdot \frac{E}{U} \ln\left(1 + \frac{U}{E_D}\right) \qquad \text{(XIII.35)}$$

unde U este energia de legătură pe care o pierde atomul în urma părăsirii poziției din nodul rețelei cristaline. Dacă $U = E_D$, atunci se obține relația:

$$N_D(E) = \frac{0{,}42\, E}{E_D} \qquad \text{(XIII.36)}$$

care, de fapt, coincide cu (XIII.33). Toate teoriile dezvoltate în legătură cu formarea defectelor în urma bombardării cristalelor cu ioni grei conduc la un rezultat comun și anume, că numărul atomilor dislocați din nodurile rețelei este proporțional cu energia din fasciculul incident. Evident, acest rezultat este valabil numai în domeniul valorilor energiilor unde frînarea electronică se poate neglija. Evaluarea teoretică a numărului de dislocări dă, în general, valori mai mari decît cele care au loc în cazurile reale. Acest lucru este cauzat de faptul că:

— energia de deplasare E_D depinde de direcția pe care este dislocat atomul. Mărimea acestui efect este greu de evaluat numeric;

Tabelul XIII.2

Tipul ionilor	Energia inițială a ionilor, keV						
	1	3	10	30	100	300	1 000
În siliciu							
C	0,80	2,2	5,9	14	27	41	54
Si	0,83	2,4	7,3	19	51	100	170
Ge	0,84	2,5	7,7	21	63	160	370
Sn	0,85	2,5	7,9	22	68	180	460
Ph	0,86	2,5	8,0	23	70	190	530
În germaniu							
C	0,74	2,0	5,8	14	30	48	65
Si	0,80	2,3	7,2	20	54	110	200
Ge	0,85	2,5	7,9	23	69	175	440
Sn	0,86	2,5	8,1	24	72	195	530
Pb	0,87	2,6	8,2	24	74	210	580

— în procesul de implantare ionică poate avea loc fenomenul de recombinare a interstițialilor cu vacanțele. Mărimea acestui efect depinde de temperatura țintei în timpul bombardării cu ioni.

Măsurătorile experimentale efectuate pe Si și Ge la temperatura camerei și cu energii ale ionilor de 40 keV au arătat că numărul atomilor dislocați (dezordinea rețelei) crește linear cu doza, așa cum se poate observa din figura XIII.9

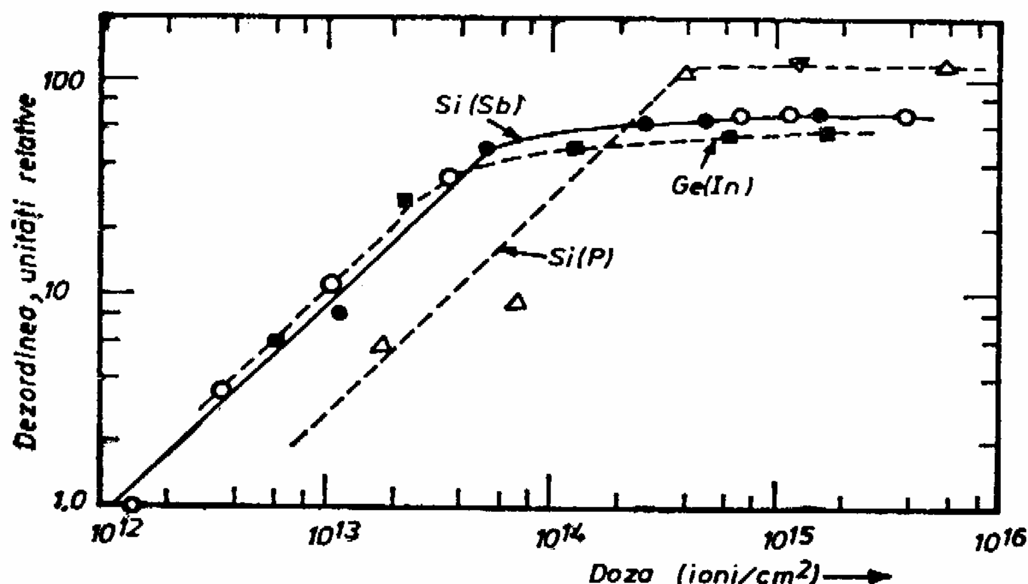


Fig. XIII.9. Dependența dezordinii din rețea în funcție de doza de implantare a ionilor cu energia de 40 keV :
△ — ioni de P implantați pe direcția ⟨111⟩ ; ▲ — ioni de P implantați sub unghiul de 8° față de direcția ⟨111⟩ în Si; ● — ioni de Sb implantați în Ge; ■ — ioni de In implantați în Ge sub unghiul de 3° cu direcția ⟨111⟩ [12]

și apoi intră în regim de saturație pentru doze $\Phi \geqslant 10^{14}$ ioni/cm². Acest lucru pune în evidență faptul că la doze mai mari, regiunile dezordonate care înconjoară traiectoriile individuale ale ionilor se suprapun și că se formează la suprafață un strat amorf.

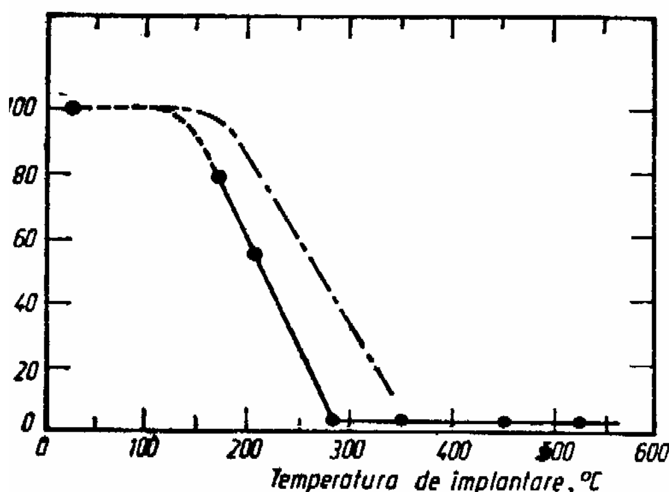


Fig. XIII. 10. Dezordinea rețelei în funcție de temperatura de implantare a ionilor de Sb și Si. Doza de implantare : $\Phi \simeq 2 \cdot 10^{14}$ ioni/cm². Linia punctată reprezintă dependența dezordinii în urma călirii probei după ce a fost iradiată la temperatura camerei cu o doză slabă de ioni [13]

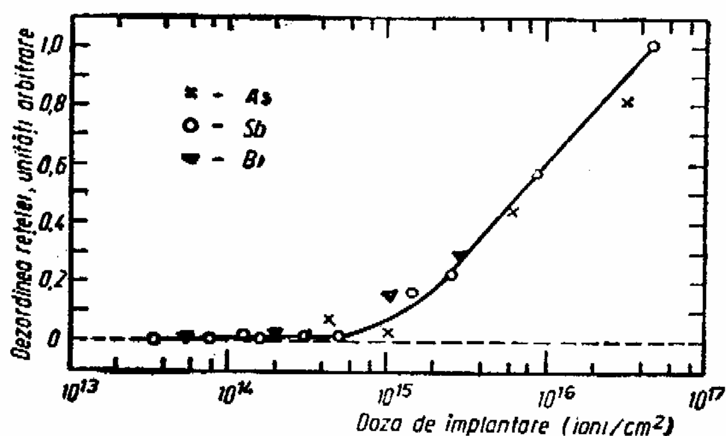


Fig. XIII.11. Dezordinea rețelei în funcție de doza ionilor de As, Sb și Bi cu energia de 40 keV, implantați în Si la temperatura de 450 °C [13]

Distribuţia spaţială a defectelor nu coincide cu distribuţia spaţială a impurităţilor implantate. O caracteristică importantă a implantării constă în aceea că centrul de greutate al curbelor care reprezintă distribuţia spaţială a defectelor este deplasat spre adîncimi mai mici în comparaţie cu cel al curbelor corespunzătoare impurităţilor.

Concentraţia maximă a defectelor, pentru aceeaşi energie a ionilor incidenţi, creşte odată cu masa ionilor.

Un parametru important care afectează atît distribuţia cît şi concentraţia defectelor este temperatura ţintei. Influenţa temperaturii ţintei asupra dezordinii în reţeaua cristalină este ilustrată de rezultatele experimentale prezentate în figura XIII.10. În aceeaşi figură, prin linie punctată este prezentată dezordinea reţelei în funcţie de temperatura de călire a ţintei după ce a fost implantată cu ioni la temperatura camerei. Din această figură remarcăm că dacă temperatura de implantare creşte peste 150 °C, atunci concentraţia defectelor scade rapid, devenind indetectabile la temperatura de 300 – 350 °C.

Pentru o anumită temperatură a ţintei, gradul de dezordine a reţelei depinde de doza de iradiere. Măsurătorile efectuate pe Si implantat la temperatura de 450 °C cu ioni de As, Sb şi Bi cu energia de 40 keV au arătat că dezordinea reţelei creşte rapid începînd cu doze de iradiere mai mari decît 10^{15} ioni/cm^2 (fig. XIII.11). La doza totală de 10^{16} ioni/cm^2, numărul atomilor dislocaţi la temperatura ţintei de 450 °C este echivalent cu numărul atomilor dislocaţi la temperatura camerei, dar pentru o doză de aproximativ 10^{14} ioni/cm^2.

13.5. ACTIVAREA DIFUZIEI PRIN IMPLANTARE

Procesul de implantare ionică poate determina o accelerare a difuziei impurităţilor cu care este dopat semiconductorul, deoarece acestea interacţionează cu defectele structurale care apar în cristal în cursul iradierii. Evident, efectul activării difuziei va influenţa forma profilului concentraţiei dopantului şi de aici rezultă că nu poate fi neglijat, atît în tehnologia dispozitivelor planare cît şi în cercetarea de laborator.

Activarea difuziei determinată de implantarea ionică se poate realiza în mai multe variante :

1. Iniţial, la suprafaţa plachetei de semiconductor, prin difuzie sau implantare se realizează un strat subţire dopat puternic şi apoi, la temperatura necesară, placheta este supusă procesului de iradiere cu ioni de H^+, He^+ sau Ar^+

2. Placheta încălzită pînă la temperatura necesară este supusă procesului de dopare prin implantare ionică.

3. La suprafaţa plachetei, prin implantare ionică se realizează un strat subţire dopat şi apoi se realizează, la temperatura necesară, o difuzie obişnuită. Ultimul caz de activare a difuziei are loc atunci cînd, după procesul de dopare prin implantare ionică, se fac tratamente termice pentru a reduce concentraţia defectelor structurale şi se deosebeşte de primele două situaţii prin faptul că în timpul difuziei, nu se realizează un flux continuu de defecte.

Pentru a înţelege mecanismul procesului de activare a difuziei să analizăm un model fizic simplu. Dacă ionii care pătrund în cristal vor avea energie suficientă, atunci în urma ciocnirilor vor disloca atomi din nodurile reţelei, rezultînd defecte structurale de tipul atomilor interstiţiali şi al vacanţelor. În anumite condiţii, vacanţele pot migra în cristal schimbînd locurile cu atomii vecini ai cristalului sau ai impurităţilor aflate în nodurile reţelei, pot ajunge

la suprafaţa cristalului sau în regiunea dislocaţiilor, pot de asemenea recombina cu atomii interstiţiali, sau se pot asocia formînd divacanţe sau clusteri, ori se pot asocia cu impurităţile din semiconductor pentru a forma un complex de tipul vacanţă-impuritate. Mişcarea dezordonată a atomilor din nodurile reţelei cristaline, care are loc prin schimbul de locuri cu vacanţele apărute în urma bombardării semiconductorului cu ioni, nu este altceva decît un proces simplu de difuzie, similar cu cel care are loc cînd defectele structurale generate termic migrează în cristal. Este uşor de remarcat că în acest mecanism, factorul care limitează viteza difuziei este concentraţia vacanţelor şi nu viteza lor de deplasare în cristal. De aici rezultă că generarea defectelor prin bombardare cu ioni sau prin alt mecanism netermic determină o creştere a coeficientului de difuzie a impurităţilor, proporţională cu concentraţia locală a defectelor. Viteza de formare a defectelor prin bombardare cu ioni depinde de adîncimea de pătrundere, adică de parcursul ionilor R_p. La adîncimi mai mari decît R_p, această viteză va tinde la zero, iar coeficientul de difuzie va tinde spre valoarea pe care o are în cazul difuziei termice. La temperaturi ale reţelei mai coborîte, concentraţia defectelor structurale formate prin iradiere cu ioni va fi mai mare şi deci coeficientul de difuzie trebuie să crească. În cazul temperaturilor ridicate, concentraţia defectelor este mai mică şi deci iradierea va afecta mai puţin coeficientul de difuzie şi în ultimă instanţă, profilul concentraţional al impurităţilor.

Mecanismul difuziei activate este analizat teoretic în [14]. În acest sens, pentru concentraţia defectelor create prin iradiere, $n_d^*(x, t)$, se scrie ecuaţia de continuitate :

$$\frac{\partial n_d^*}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 n_d^*}{\partial x^2} + G_a(x) - \frac{n_d^*}{\tau_a} \qquad \text{(XIII.37)}$$

unde D_d — coeficientul de difuzie a defectelor ; $G(x)$ — rata de generare a defectelor ; τ_d — timpul de viaţă al defectelor. Rata de generare a defectelor se poate exprima în funcţie de densitatea j a curentului în fasciculul de ioni şi de randamentul $R(x)$ de producere a defectelor la iradierea cu ioni, conform relaţiei :

$$G(x) = \frac{jR(x)}{qN_R} \qquad \text{(XIII.38)}$$

unde q este sarcina ionului, iar N_R reprezintă densitatea atomilor în cristalul bombardat cu ioni. Dacă timpul de viaţă al defectelor este mai mic decît timpul de iradiere cu ioni, atunci putem rezolva ecuaţia (XIII.37) în condiţii staţionare $[(\partial n_d^* / \partial t) = 0]$. În ipoteza că $G(x) = \delta(x - \eta)$, funcţia Green a ecuaţiei (XIII.37), în condiţii staţionare, se poate scrie astfel :

$$H(x, \eta) = \begin{cases} \frac{L_a}{D_a} \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{\eta}{L_a}\right), & \text{pentru } 0 < \eta < x < \infty ; \\ \frac{L_a}{D_a} \exp\left(-\frac{\eta}{L_a}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{x}{L_a}\right), & \text{pentru } 0 < x < \eta < 0 ; \end{cases} \qquad \text{(XIII.39)}$$

unde $L_d = \sqrt{D_d \tau_d}$ reprezintă lungimea de difuzie a defectelor cauzate de iradierea cu ioni.

Pentru obţinerea relaţiei (XIII.39) s-au utilizat condiţiile la limită $H(0, \eta) = 0$ (suprafaţa cristalului nu reflectă ionii din fascicul) şi $H(\infty, \eta) = 0$

(condiția ca soluția ecuației să fie finită). Soluția n_d^* a ecuației (XIII.37) în cazul staționar, pentru un $G(x)$ arbitrar, se poate scrie sub forma :

$$n_d^*(x) = \int_0^\infty H(x, \eta) G(\eta) \, d\eta. \quad \text{(XIII.40)}$$

Distribuția spațială a defectelor o putem găsi din această formulă dacă cunoaștem distribuția spațială a ratei de generare a defectelor, $R(x)$. Alegerea funcției $R(x)$ este o problemă destul de dificilă. În [14] se consideră că

$$R(x) = \frac{Y_1}{2\bar{R}_p} \operatorname{erfc}\left(\frac{x-\bar{R}_p}{\Delta\bar{R}_p}\right) + \frac{Y_2}{\Delta\bar{R}_p\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{R}_p}{\Delta\bar{R}_p}\right)^2\right] \quad \text{(XIII.41)}$$

unde primul termen descrie rata generării defectelor pentru energii mici ale ionilor, iar al doilea, pentru energii mai mari. În ecuația (XIII.41), Y_1 și Y_2 reprezintă numărul de defecte create de un ion cu energie mică, respectiv mare. Din formulele (XIII.38)–(XIII.41), pentru distribuția spațială a defectelor se obține :

$$n_d^*(x) = \frac{jL_d^2}{4qN_R D_d}\left[\frac{Y_1}{R_p} F_1(x, L_d, \bar{R}_p, \Delta\bar{R}_p) + \frac{Y_2}{L_d} F_2(x, L_d, \bar{R}_p, \Delta\bar{R}_p)\right] \quad \text{(XIII.42)}$$

unde F_1 și F_2 sînt funcții care descriu distribuția spațială a defectelor.

În ipoteza că difuzia are loc prin mecanismul deplasării vacanțelor, putem scrie următoarea relație :

$$\frac{D(x)}{D_T} = \frac{D_A(x)}{D_{AT}} \quad \text{(XIII.43)}$$

unde $D(x)$ și D_T sînt coeficienții de difuzie în condiții de iradiere și respectiv, în condiții de echilibru, iar $D_A(x)$ și D_{AT} sînt coeficienții corespunzători ai autodifuziei. Presupunînd că defectele structurale cauzate de iradiere sînt identice cu cele termice, pentru coeficienții de difuzie putem scrie relațiile [15] :

$$D_A(x) = [n_d^*(x) + n_T] D_v, \quad \text{(XIII.44)}$$

$$D_{AT} = n_T D_v, \quad \text{(XIII.45)}$$

unde D_v este coeficientul de difuzie a vacanțelor. Din formulele (XIII.43) – (XIII.45) rezultă :

$$D(x) = D_T + N n_d^*(x) \cdot \left(\frac{D_T}{D_{AT}}\right) \cdot D_v. \quad \text{(XIII.46)}$$

Efectul activării difuziei asupra concentrației impurităților se poate descrie cu ajutorul ecuației :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla N_i)$$

care, avînd în vedere că D depinde de coordonata x, în cazul unidimensional, se poate scrie astfel :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = D(x) \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial N_i}{\partial x}. \quad \text{(XIII.47)}$$

În cazul cînd $L_p \gg \bar{R}_p$, se poate arăta din ecuația (XIII.42) că n_d^* (x) și deci și $D(x)$ depinde linear de coordonata x, pentru $0 < x < R_p$. Acest caz corespunde generării defectelor în regiunea de suprafață a cristalului. Neglijînd difuzia termică putem scrie:

$$D(x) = cx \tag{XIII.48}$$

unde c este o constantă. Se poate verifica prin substituție că dacă avem inițial o distribuție a impurităților la suprafață de forma

$$N_i(x, 0) = \Phi\, \delta(x), \tag{XIII.49}$$

atunci la momentul t, distribuția impurităților va fi dată de:

$$N_i(x, t) = \frac{\Phi}{ct} \exp\left(-\frac{x}{ct}\right) \tag{XIII.50}$$

unde Φ — doza de iradiere ; $\delta(x)$ — funcția delta. Din punct de vedere fizic, formula (XIII.50) arată că dacă inițial avem la suprafața plachetei de semiconductor un strat subțire cu grosimea $d \ll \bar{R}_p$; L_a, atunci în urma unei difuzii accelerate se pot realiza profiluri de impurități cu o distribuție exponențială spre interiorul cristalului.

Un caz particular interesant al difuziei accelerate se obține pentru adîncimi $x > \bar{R}_p$, unde rata de generare a defectelor este $G(x) = 0$. Rezolvînd ecuația (XIII.37), obținem $n_d^* \simeq \exp(-x/L_d)$ și deci :

$$D(x) = D_0 \exp(-x/L_a) \tag{XIII.51}$$

unde D_0 este coeficientul de difuzie cînd $x \to 0$. Soluția staționară a ecuației (XIII.47) dă următoarea expresie pentru distribuția impurităților :

$$N_i(x, t) = N_0(0, t) \exp(-L_d^2/D_0 t) \exp(x/L_d). \tag{XIII.52}$$

Din această relație rezultă că pentru $x < L_a \ln(D_0 t/L_d^2)$, concentrația impurităților este aproximativ constantă, în timp ce pentru $x > L_a \times \ln(D_0 t/L_d^2)$, scade rapid. Această distribuție, aproximativ „dreptunghiulară", este interesantă pentru aplicațiile în fabricarea dispozitivelor planare și nu se obține în cazul difuziei termice.

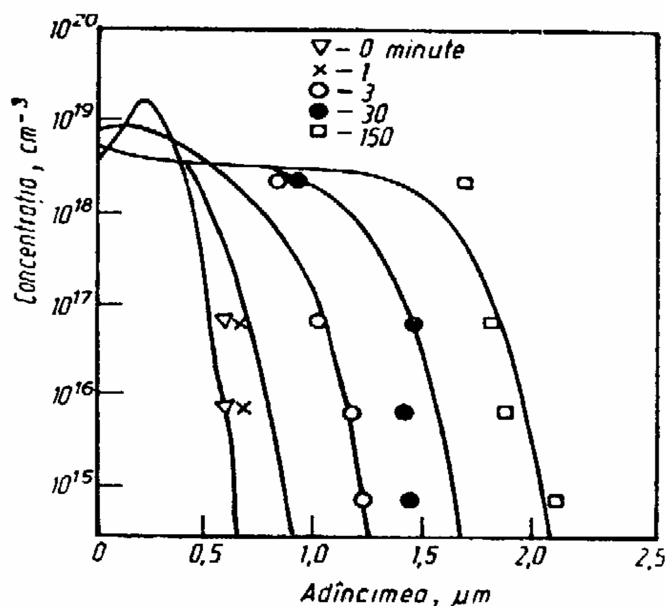


Fig. XIII.12. Modificarea distribuției fosforului în Ge iradiat cu H+, după diferite intervale de timp (curentul fasciculului de iradiere $j = 40$ nA/cm², temperatura țintei $T = 580$ °C, iar energia ionilor $E = 70$ keV) [15]

Teoria difuziei accelerate prin iradiere a fost verificată experimental în [15]. În figura XIII.12 este prezentat profilul concentrației impurităților în Ge iradiat cu protoni cu energia de 70 keV. Dacă concentrația impurităților de tip opus în plachetă este N_s, atunci din condiția $N_i = N_s$, pentru adîncimea joncțiunii x_j se obține :

$$x_j = L_a \ln\left[\ln\left(\frac{N_0}{N_s}\right)\left(\frac{D_0 t}{L_d^2}\right)\right], \tag{XIII.53}$$

de unde rezultă imediat că :

$$\frac{\partial x_j}{\partial (\ln t)} = L_d. \qquad (XIII.54)$$

Avînd în vedere că D_0 este proporţional cu j, din (XIII.53) mai rezultă că :

$$\frac{\partial x_j}{\partial (\ln j)} = L_d. \qquad (XIII.55)$$

Din ultimele două ecuaţii rezultă că derivata adîncimii de pătrundere a joncţiunii în funcţie de ln t sau de ln j este egală cu lungimea de difuzie L_d a defectelor de iradiere.

Determinarea lungimii de difuzie a defectelor în cazul activării difuziei P în Ge, prin iradiere cu protoni, este ilustrată în fig. XIII.13, unde pentru lungimea de difuzie a vacanţelor se obţine L_d=0,24 μm.

În cazul Si, rezultatele experimentale sînt diferite de cele pentru Ge. Adîncimea de pătrundere a joncţiunii, iniţial creşte linear cu ln j şi apoi intră în

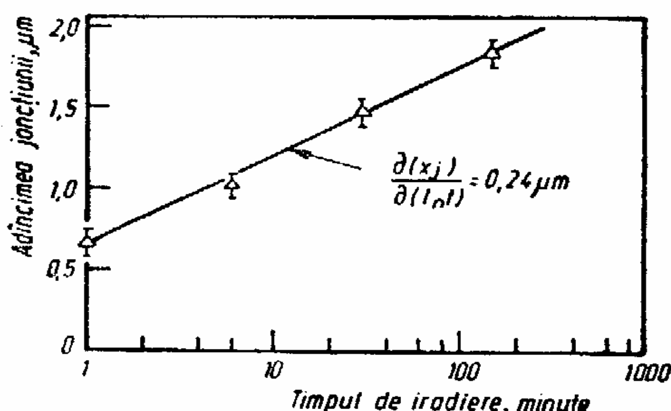


Fig. XIII.13. Dependenţa adîncimii de pătrundere a joncţiunii în cazul Ge iradiat cu protoni (j=40 nA, E=70 keV, T=580 °C) [15]

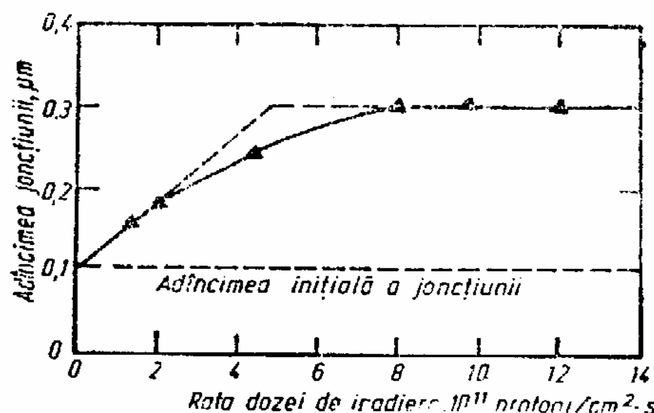


Fig. XIII.14. Adîncimea de pătrundere a joncţiunii în funcţie de rata dozei de iradiere a Si cu protoni (energia protonilor E=15 keV, temperatura ţintei T=600 °C, timpul de expunere la iradiere=1 oră) [15]

regim de saturaţie (fig. XIII.14) pentru lungimi de difuzie ale defectelor de ordinul 0,27—0,3 μm. De aici rezultă că la început, coeficientul de difuzie creşte odată cu j şi apoi, rămîne constant. Efectul deplasării planului joncţiunii, în cazul iradierii cu protoni, este ilustrat în figura XIII.15. Dacă energia protonilor este mai mare, atunci efectul de saturaţie a adîncimii de pătrundere a joncţiunii se observă la rate mai mici ale dozei de iradiere.

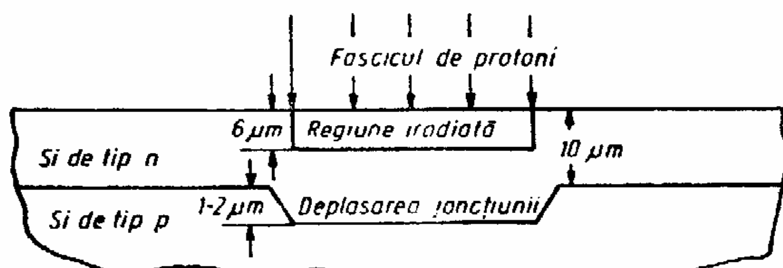


Fig. XIII.15. Schema deplasării planului joncţiunii p—n în cazul Si iradiat cu protoni

Din aceste rezultate se poate trage concluzia că mecanismul de recombinare a defectelor se schimbă odată cu creşterea concentraţiei lor. Începînd cu o anumită concentraţie critică a defectelor, procesul de difuzie este limitat de procesul de recombinare.

Activarea difuziei prin implantarea cu protoni sau cu ioni de He^+ şi Ar^+ este utilizată, aşa cum vom vedea în continuare, la fabricarea dispozitivelor

planare. Mai departe, vom urmări particularitățile difuziei stimulate în variantele *2* și *3*, prezentate la începutul acestui paragraf.

Teoria difuziei stimulate, în acest caz, este dezvoltată în [16] unde pentru descrierea distribuției spațiale a impurităților se utilizează ecuația:

$$\frac{\partial N_i(x,t)}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 N_i(x,t)}{\partial x^2} + g(x,t). \qquad \text{(XIII.56)}$$

În această ecuație, $g(x, t)$ reprezintă viteza de implantare a ionilor (numărul de atomi introduși în unitatea de volum și în unitatea de timp), iar procesul de difuzie se presupune că este descris de un coeficient de difuzie efectiv care nu depinde de coordonata x. Această ipoteză, cu oarecare aproximație, este adevărată pentru $\bar{R}_p < x < L_d$. Dacă implantarea se face cu o densitate a curentului j în fasciculul de ioni constantă și presupunînd că imediat după frînare, ionii au o distribuție gaussiană, atunci avem:

$$g(x) = \frac{j}{q\Delta\bar{R}_p\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{R}_p}{\Delta\bar{R}_p}\right)^2\right]. \qquad \text{(XIII.57)}$$

Introducînd (XIII.57) în (XIII.56) și utilizînd condiția inițială $N_i(x, 0) = 0$ și condiția la limită $N_i(\infty, t) = 0$, obținem:

$$N_i(x,t) = \frac{j}{q}\sqrt{\frac{2Dt+\Delta\bar{R}_p^2}{2\pi D^2}}\exp\left[-\frac{(x-\bar{R}_p)^2}{4Dt+2\Delta\bar{R}_p^2}\right] -$$

$$-\frac{j}{q}\sqrt{\frac{\Delta\bar{R}_p^2}{2\pi D^2}}\exp\left[-\frac{(x-\bar{R}_p)^2}{2\Delta\bar{R}_p^2}\right] - \frac{j(x-\bar{R}_p)}{2D}\left[\operatorname{erfc}\frac{x-\bar{R}_p}{\sqrt{4Dt+2\Delta\bar{R}_p^2}} -\right.$$

$$\left. -\operatorname{erfc}\frac{x-\bar{R}_p}{\sqrt{2\Delta\bar{R}_p^2}}\right]. \qquad \text{(XIII.58)}$$

În figura XIII.16 este prezentat profilul concentrațional al ionilor de Sb cu energia de 20 keV, implantați în Si la temperatura de 600 °C timp de 20 minute. Din această figură se remarcă o concordanță bună între rezultatele experimentale și calculele efectuate cu ajutorul formulei (XIII.58).

Dacă difuzia impurităților are loc dintr-un strat dopat prin implantare ionică, atunci în ecuația (XIII.56) avem $g(x, t) = 0$ și distribuția inițială a impurităților se poate aproxima prin:

$$N_i(x) = \frac{\Phi}{\Delta\bar{R}_p\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{R}_p}{\Delta\bar{R}_p}\right)^2\right]. \qquad \text{(XIII.59)}$$

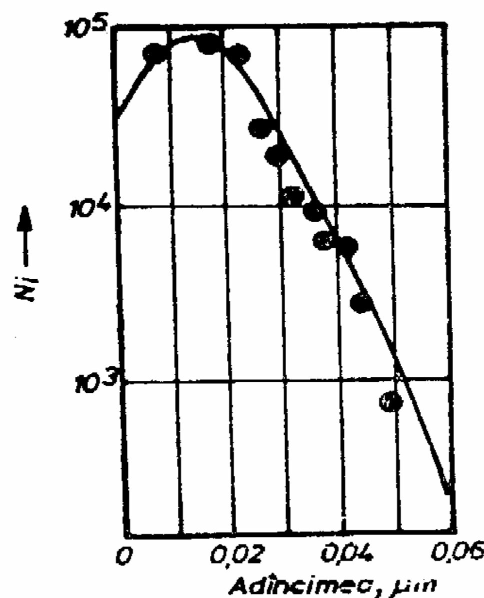


Fig. XIII.16. Distribuția Sb în urma implantării ionice în Si la temperatura $T = 600$ °C. Curba plină este calculată după formula (XIII.58), iar punctele sînt experimentale.

În urma unui tratament efectuat în timpul t, distribuția impurităților va avea forma :

$$N_t(x, t) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi(2Dt + \Delta\bar{R}_p^2)}} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(x-\bar{R}_p)^2}{\Delta\bar{R}_p^2 + 2Dt}\right]. \qquad \text{(XIII.60)}$$

Pentru deducerea ecuației (XIII. 60) s-a presupus că difuzia are loc într-un corp cu dimensiuni infinite, adică nu sînt luate în considerație efecte induse de suprafață. Această aproximație este adevărată numai cînd,

$$(2Dt + \Delta\bar{R}_p^2)^{1/2} < \bar{R}_p. \qquad \text{(XIII.61)}$$

Așa cum se poate remarca din figura XIII.17, profilul impurităților, calculat cu ajutorul formulei (XIII.60), este în bună concordanță cu rezultatele experimentale. În placheta de Si s-au implantat ioni de Sb cu energia de 20 keV la temperatura camerei, după care se efectuează un tratament termic timp de 20 minute la temperatura T=700 °C.

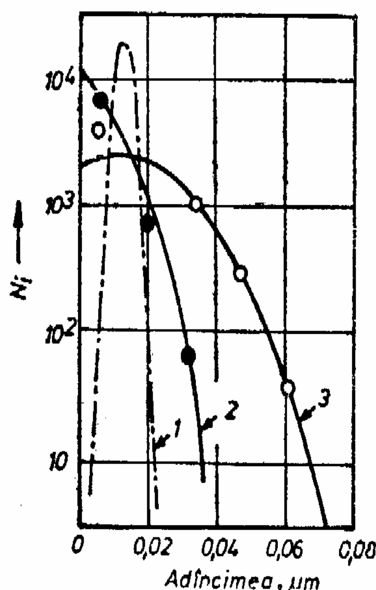


Fig. XIII.17. Profilul impurităților de Sb implantat la temperatura T=25 °C (curba 2) și după tratamentul termic la temperatura T=700 °C în timpul t=20 minute (curba 3). Punctele reprezintă rezultatele experimentale, iar curba plină — calculele efectuate cu ajutorul formulei (XIII.60). Curba punctată exprimă profilul inițial calculat prin teoria LSS

Cu toate că între rezultatele teoretice și experimentale se observă o bună concordanță, trebuie subliniat faptul că în general, coeficientul efectiv de difuzie D nu este constant. El trebuie să depindă de adîncimea în placheta de semiconductor, deoarece el este determinat de concentrația defectelor induse prin iradiere, care nu au o distribuție uniformă de la suprafață spre interior.

Fenomenele de difuzie în cazul implantării pot fi puternic afectate de interacțiunea impurităților cu o serie de defecte macroscopice, ca dislocațiile sau incluziunile. Procesele fizice care au loc în astfel de situații nu sînt încă clarificate.

13.6. IMPLANTAREA IONICĂ ÎN Si

Implantarea ionică în Si a fost intens studiată datorită interesului pe care îl prezintă în tehnologia planară. Pentru aplicațiile practice ale implantării în Si sau în alte materiale semiconductoare, prezintă interes o serie de parametri ca :

– profilul impurităților ;
– influența canalizării asupra distribuției impurităților ;
– dependența parcursului $\bar{R}_p$ și a abaterii standard $\Delta\bar{R}_p$ de energia ionilor implantați ;
– influența tratamentelor termice asupra profilului concentrației ionilor implantați.

Unul din factorii care determină proprietățile electrice ale straturilor dopate prin implantare este poziția impurităților în rețeaua cristalină. În cazul introducerii impurităților în semiconductori prin metodele clasice (difuzie, aliere sau din topitură), poziția lor este determinată de condiția de echilibru termodinamic. Implantarea ionică, dimpotrivă, este un proces de neechilibru și deci nu vom mai avea aceleași proporții între atomii aflați în nodurile rețelei, în interstiții sau care intră în incluziunile care formează o altă fază. De exemplu, în cazul implantării ionilor de Sb^{+} și Bi^{+} în Si, pentru doze nu prea mari ($10^{14}-10^{15}$ ioni/cm^{2}) și la temperaturi ale țintei cuprinse între 350 și 450 °C, cam 90% din atomii impurităților ocupă nodurile rețelei cristaline. Dacă sînt implantați atomi de As în Si, aproximativ 60% se vor localiza în nodurile rețelei. Pentru doze de implantare relativ mari și la temperaturi coborîte, atomii implantați vor ocupa în rețea poziții întîmplătoare. Dacă se face un tratament termic la temperaturi din ce în ce mai ridicate, atunci gradul de ocupare de către impurități a nodurilor rețelei crește.

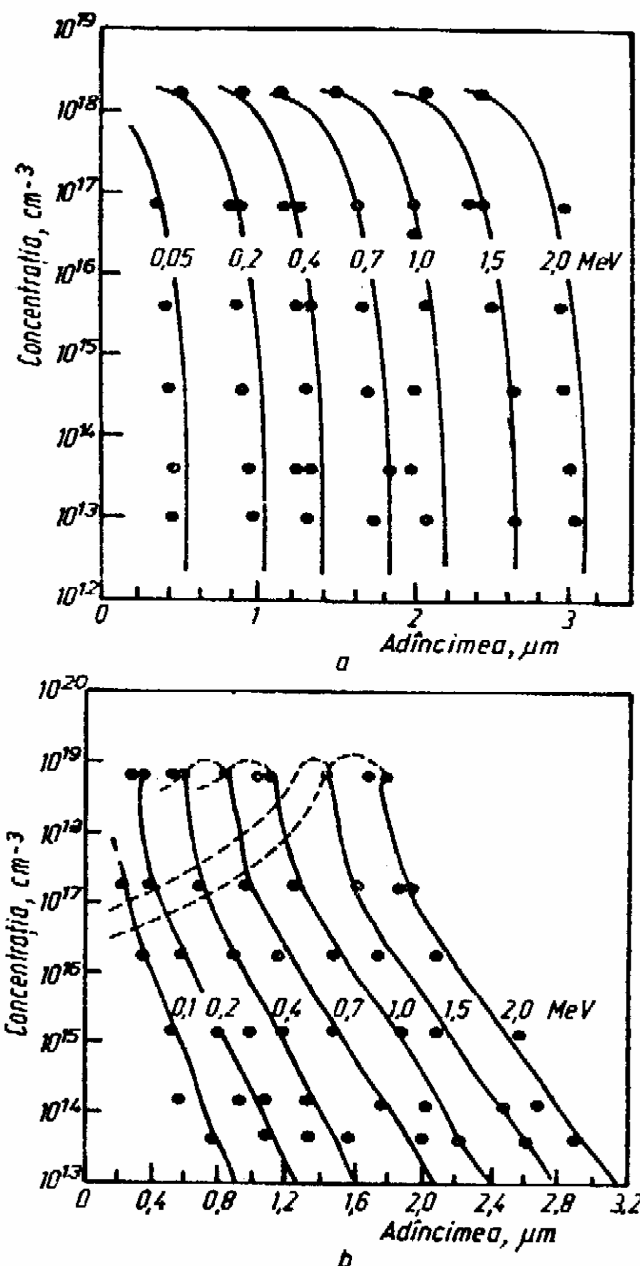


Fig. XIII.18. Profilul concentrației atomilor de bor (*a*) și fosfor (*b*) implantați în Si la diferite energii ale ionilor după un tratament termic la temperatura $T=650$ °C (temperatura țintei $T=-190$ °C, fluxul ionilor $\Phi=10^{15}$ ioni/cm^{2}, unghiul între fascicul și axa cristalografică ⟨111⟩ $\theta=7°$) [17]

Profilul impurităților implantate în Si cît și adîncimea de pătrundere sînt puternic afectate de unghiul pe care îl face fasciculul incident de ioni cu direcțiile cristalografice. Pentru a diminua efectul de canalizare, fasciculul incident de ioni trebuie să facă un unghi mare cu direcțiile cristalografice pe care efectul canalizării este puternic. În figura XIII.18 sînt prezentate profilurile concentrațiilor atomilor de bor și fosfor implantați în Si sub unghiul $\theta=7°$ față de axa cristalografică ⟨111⟩ și la temperatura $T=-190$ °C, după efectuarea unui tratament termic la $T=650$ °C. Rezultatele au arătat că în general se obține o concordanță bună între valorile parcursurilor experimentale și cele calculate prin teoria LSS. Cozile distribuțiilor care se observă în cazul implantării fosforului sînt atribuite difuziei stimulate a fosforului [7].

Cel mai eficient procedeu de micșorare a efectului canalizării constă în amortizarea suprafeței țintei înainte de implantarea ionică. Grosimea stratului amorf trebuie să fie de cel puțin două ori mai mare decît $\bar{R}_p$. Amorfizarea se face prin bombardarea suprafeței țintei cu ionii unor impurități care sînt inactive din punct de vedere electric în Si. Influența stratului amorf de la

suprafața țintei asupra profilului concentrației atomilor de bor în Si este ilustrată în figura XIII.19. Distribuția concentrației impurităților în vecinătatea lui $\bar{R}_p$ este de tip Gauss, iar la distanțe ceva mai mari se obțin cozi ale distribuției. Prezența stratului amorf la suprafața țintei, așa cum se poate observa din figura XIII.19, diminuează foarte mult cozile distribuției care, în situații practice de utilizare a implantării, pot înrăutăți parametrii electrici ai dispozitivelor.

Influența canalizării asupra profilului concentrației fosforului implantat în Si la temperatura camerei și pentru energii ale ionilor $E=40$ keV este ilustrată în figura XIII.20 *a*. Se poate observa că distribuția atomilor de fosfor nu prezintă un maxim datorită efectului de canalizare, dar este puternic afectată de acest efect. Chiar în cazul unei decanalizări puternice, cînd unghiul

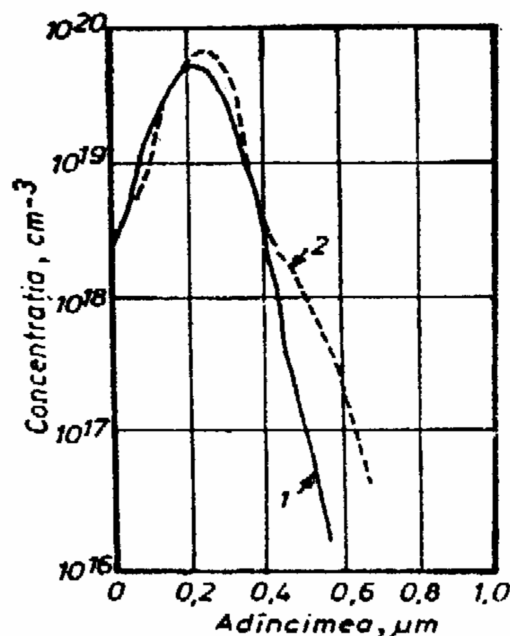


Fig. XIII.19. Distribuția borului în Si pentru $E=65$ keV și $\Phi=1\cdot10^{15}$ ioni/cm², în cazul amorfizării suprafeței țintei cu ioni de S_i^+ (curba *1*) și fără amorfizare (curba *2*). Unghiul între fasciculul de ioni și direcția cristalografică ⟨111⟩ este de 7°

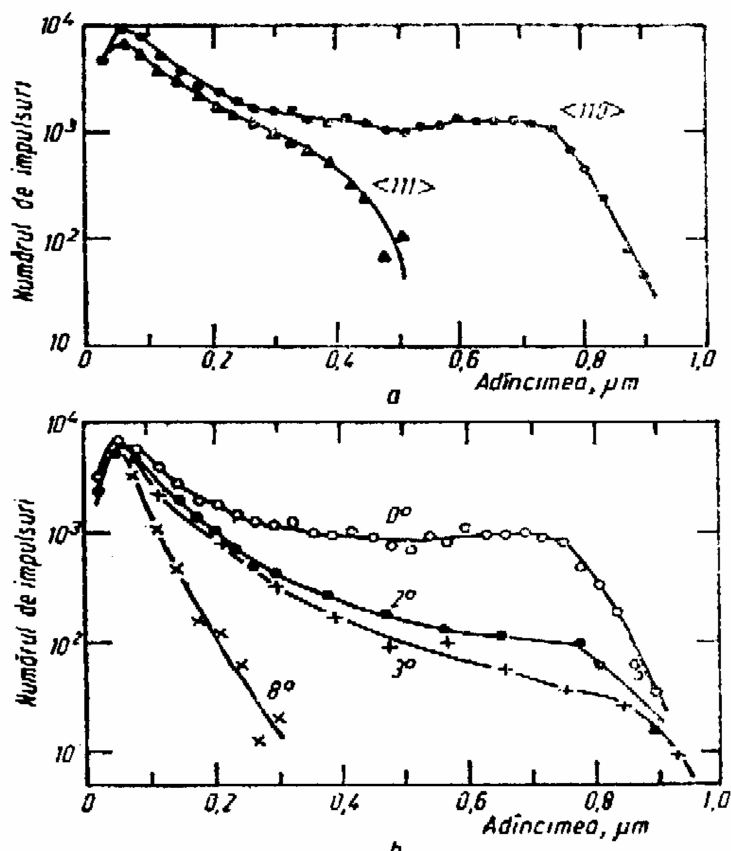


Fig. XIII.20. Profilul concentrației P implantat în Si la temperatura camerei pentru o doză $\Phi \leqslant 10^{13}$ ioni/cm² și la energia E=40 keV.

a — distribuția atomilor în cazul implantării pe direcțiile ⟨111⟩ și ⟨110⟩; *b* — distribuția implantării pentru diferite unghiuri între fascicul și direcția cristalografică ⟨110⟩ [18]

între fasciculul de ioni și axa cristalografică este mare ($\theta=8°$), efectul canalizării se simte în distribuția atomilor implantați (fig. XIII.20 *b*), deoarece datorită împrăștierilor, o mică fracțiune din doza incidentă de ioni reușește să pătrundă în canal.

În ce privește efectul canalizării în cazul implantării ionilor în Si, numeroase rezultate experimentale au scos în evidență următoarele aspecte :

— cu cît doza de implantare este mai mică, cu atît efectul canalizării este mai puternic ;

— la temperaturi mai înalte ale țintei, decanalizarea este mai pronunțată.

Atît parcursul normal $\bar{R}_p$ cît și abaterea standard $\Delta\bar{R}_p$ depind atît de natura ionilor cît și de energia de implantare. În figura XIII.21 este dată dependența parcursului normal și a abaterii standard în funcție de energia de implantre a ionilor de B, P și As în Si.

În figura XIII.22 sînt prezentate rezultatele experimentale cu privire la dependența parcursului maxim în funcție de energia ionilor canalizați în Si.

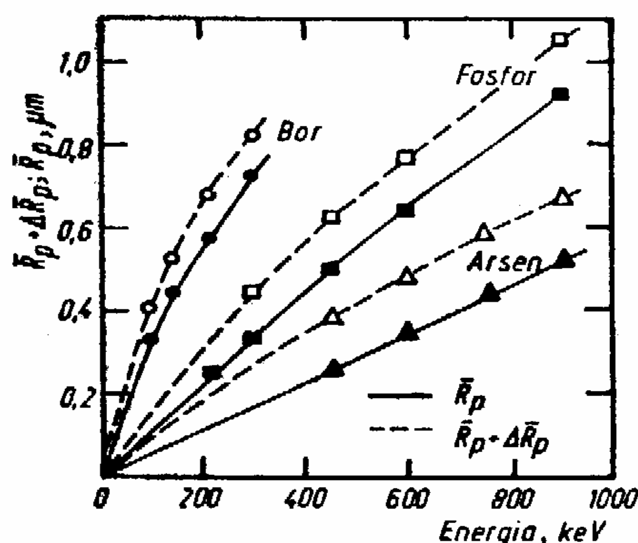


Fig. XIII.21. Parcursul normal și abaterea standard în funcție de energia ionilor de B, P și As implantați în Si [20]

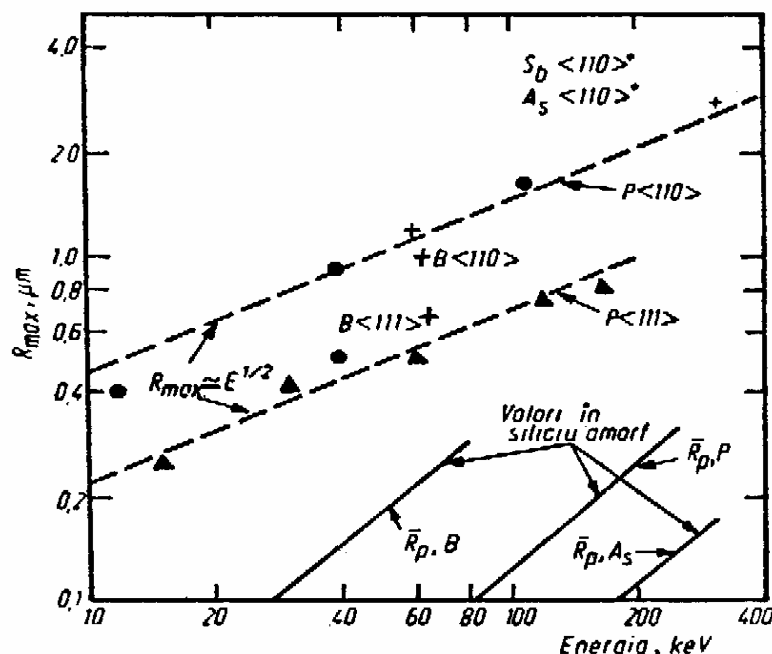


Fig. XIII.22. Dependența parcursului maxim în funcție de energia ionilor canalizați în Si. Parcursul normal în Si amorf al ionilor de B, P și As în funcție de energie este figurat prin linii pline [1]

Pe același grafic mai este dată și dependența parcursului normal în Si amorf al ionilor de B, P și As în funcție de energie.

Analizînd aceste rezultate, se poate observa că :

— pentru aceeași energie a ionilor incidenți, parcursul normal este cu atît mai mare cu cît ionii implantați sînt mai ușori ;

— la același parcurs normal $\bar{R}_p$, abaterea standard $\Delta\bar{R}_p$ este mai mare în cazul ionilor grei.

Din figura XIII.21 mai remarcăm faptul că în cazul P și As, pînă la energii ale ionilor de 1 MeV, valorile parcursurilor normale sînt mai mici de un micron.

13.7. CARACTERIZAREA STRATURILOR IMPLANTATE

Proprietățile electrofizice ale straturilor implantate sînt caracterizate cu ajutorul următorilor parametri :

— conducția de suprafață σ_s ;

— concentrația purtătorilor de sarcină N_s la suprafață ;

— mobilitatea efectivă a purtătorilor de sarcină μ_{ef} ;

— distribuția concentrației purtătorilor de sarcină n și a mobilității μ în adîncimea stratului implantat.

Determinarea acestor parametri cît şi interpretarea rezultatelor experimentale prezintă o serie de dificultăţi. Pentru a vedea complicaţiile care apar, să comparăm măsurătorile electrice care se fac în cazul straturilor implantate cu cele pentru straturile difuzate sau crescute epitaxial. De exemplu, în cazul straturilor difuzate, concentraţia impurităţilor la suprafaţă şi coeficientul de difuzie sînt determinate de temperatură. Profilul impurităţilor este simplu, iar coeficientul de difuzie se poate determina uşor, În straturile difuzate, de regulă, se presupune că mobilităţile purtătorilor de sarcină sînt constante şi egale cu cele din volumul materialului semiconductor.

Măsurarea rezistivităţii, în cazul straturilor implantate, nu este suficientă pentru determinarea profilului concentraţiei purtătorilor de sarcină, deoarece mobilităţile pot avea valori care se deosebesc mult de cele pentru materialul dopat uniform. Din aceste motive, pentru determinarea mobilităţii şi a concentraţiei purtătorilor de sarcină este necesară utilizarea metodicii de măsură a efectului Hall. Chiar şi în acest caz, interpretarea datelor care se obţin nu este simplă, deoarece concentraţia şi mobilităţile purtătorilor de sarcină pot varia foarte mult în adîncimea stratului implantat. De exemplu, concentraţia purtătorilor de sarcină, determinată prin măsurarea efectului Hall, poate să aibă valori diferite faţă de cea reală.

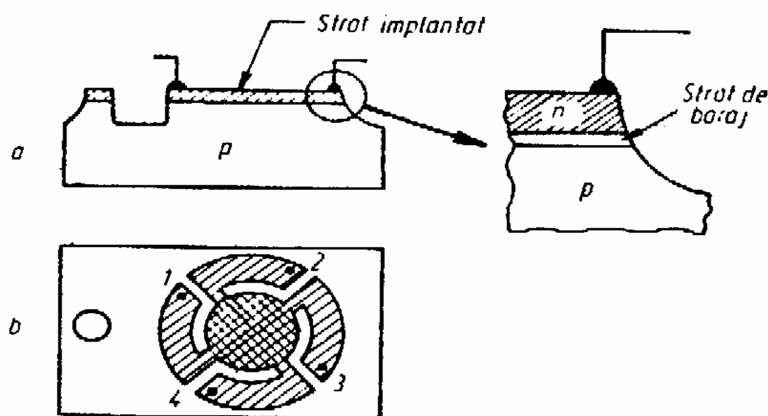


Fig. XIII.23. Reprezentarea schematică a secţiunii transversale (*a*) şi a vederii de sus (*b*), în cazul unui substrat de tip *p* implantat cu ioni care dau conducţie de tip *n*. Izolarea electrică a stratului implantat de substrat este asigurată de stratul de baraj al joncţiunii *p—n*. Prin corodare chimică s-a separat din stratul implantat, pentru măsurători, o joncţiune circulară şi o formă corespunzătoare metodei Van der Pauw de măsurare a rezistivităţii şi efectului Hall [21]

Tehnica de măsurare a profilului concentraţional şi a mobilităţii în straturile implantate cît şi interpretarea rezultatelor este descrisă în [21, 22]. Implantarea se face cu ioni care dau conducţie de tip opus, astfel încît între stratul implantat şi substrat să se formeze o joncţiune $p-n$ care izolează stratul ce urmează a fi studiat. Studierea straturilor se mai poate face şi în cazul dopării siliciului cu rezistivitate mare ($\rho \simeq 10^4\ \Omega\cdot$cm). Pentru măsurarea efectului Hal şi a rezistivităţii de suprafaţă se recomandă o geometrie a contactelor de tip Van der Pauw (fig. XIII.23). Coeficientul Hall R_s al stratului de suprafaţă, aşa cum se poate remarca din figura XIII.23, se găseşte măsurînd tensiunea U_{13} între contactele *1* şi *3* şi curentul I_{24} între contactele *2* şi *4*, cînd inducţia magnetică este perpendiculară pe planul probei. Coeficientul Hall se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$R_s = 10^{12}\frac{\Delta U_{13}}{B I_{24}} \qquad \text{(XIII.61)}$$

unde ΔU_{13}, I_{24} şi B se exprimă în volţi, amperi şi respectiv, în tesla. Rezistivitatea stratului de suprafaţă ρ_s, în cazul contactelor simetrice, se determină măsurînd diferenţa de potenţial, U_{34} între două contacte vecine, pentru un curent I_{12} între celelalte două contacte şi se calculează cu ajutorul formulei :

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2}\cdot\frac{U_{34}}{I_{12}}. \qquad \text{(XIII.62)}$$

Dacă contactele nu sînt simetrice, atunci ρ_s se calculează cu ajutorul relației [23] :

$$\rho_s = \frac{\pi}{2\ln 2}\left(\frac{U_{34}}{I_{12}} + \frac{U_{41}}{I_{23}}\right) f \tag{XIII.63}$$

unde f este un factor de corecție.

Prin metoda descrisă se poate determina concentrația N_s (cm^{-2}) a purtătorilor ce sarcină în stratul de suprafață și mobilitatea Hall, μ_H. În cazul unui strat de grosime d, dopat uniform, putem scrie :

$$N_s = nd = \frac{r}{R_s q} \tag{XIII.64}$$

unde q este sarcina electronului, iar $r = (\mu_H/\mu)$ reprezintă raportul între mobilitatea Hall $\mu_H = (R_s/\rho_s)$ și mobilitatea de drift $\mu = (1/qN_s\rho_s)$. Mărimea r depinde de concentrația impurităților și de mecanismul de împrăștiere. Rezultatele experimentale dau : $r \simeq 1{,}2 \div 1{,}3$ pentru electroni și $r \simeq 0{,}7 \div 0{,}8$ pentru goluri. Calculele teoretice dau valori ceva mai mari. Pentru a găsi N_s și μ_H, în ipoteza că $r=1$, trebuie măsurate independent mărimile R_s și ρ_s. Interpretarea rezultatelor prezintă dificultăți, deoarece atît concentrația n cît și mobilitatea μ depind de adîncimea x de la suprafață spre interiorul stratului implantat. Dacă se presupune că $\mu_H = \mu$, atunci măsurătorile dau valori mediate :

$$R_s = \frac{\int_0^d n(x)\,\mu^2(x)\,dx}{q\left[\int_0^d n(x)\,\mu(x)\,dx\right]^2}, \tag{XIII.65}$$

$$\sigma_s = \frac{1}{\rho_s} = q\int_0^d n(x)\,\mu(x)\,dx \tag{XIII.66}$$

și deci mobilitatea efectivă a purtătorilor de sarcină este dată de expresia:

$$\mu_{ef} = R_s \cdot \sigma_s = \frac{\int_0^d n(x)\,\mu^2(x)\,dx}{\int_0^d n(x)\,\mu(x)\,dx}. \tag{XIII.67}$$

Prin analogie cu efectul Hall pentru două tipuri de purtători de sarcină, se poate vedea ușor care este influența distribuțiilor $n(x)$ și $\mu(x)$ asupra mărimilor măsurate [21]. În acest scop, să presupunem că avem o structură formată din două straturi cu concentrațiile de purtători N_1 și N_2 și cu mobilitățile μ_1 și μ_2. În ipoteza că $r=1$, putem scrie expresiile :

$$N_s = \frac{(N_1\mu_1 + N_2\mu_2)^2}{N_1\mu_1^2 + N_2\mu_2^2}, \tag{XIII.68}$$

$$\mu_{ef} = \frac{N_1\mu_1^2 + N_2\mu_2^2}{N_1\mu_1 + N_2\mu_2}. \tag{XIII.69}$$

Această structură este echivalentă cu o plachetă în care stratul de la suprafață conține N_1 atomi/cm^2 implantați, iar stratul următor, N_2 atomi/cm^2. În cazul cînd $N_2 \ll N_1$, pot fi identificate trei situații :

— $(\mu_1/\mu_2) > (N_2/N_1)^{1/2}$. În aceste condiții, din formula (XIII.68) deducem că proprietățile stratului implantat sînt dominate de regiunea 1, deoarece

$$\mu_{ef} \simeq \mu_1, \quad (N_s)_{ef} \simeq N_1 ;$$

— $(N_2/N_1) < (\mu_1/\mu_2) < (N_2/N_1)^{1/2}$. În cazul acesta, avem o regiune de tranziție cînd mobilitatea și concentrația purtătorilor de sarcină au valori intermediare ;

— $(\mu_1/\mu_2) < (N_2/N_1)$. Proprietățile stratului implantat sînt dominate de regiunea 2, deoarece

$$\mu_{ef} \simeq \mu_2 ; \quad (N_s)_{ef} \simeq N_2.$$

Pentru determinarea practică a profilului mobilității și concentrației se procedează în felul următor. Din (XIII.65) și (XIII.66) ovservăm că :

$$qn\,(x)\,\mu\,(x) = \mathrm{d}\sigma_s/\mathrm{d}x \qquad \text{(XIII.70)}$$

și

$$qn\,(x)\,\mu^2\,(x) = \mathrm{d}\,(R_s\sigma_s^2)\,/\mathrm{d}x. \qquad \text{(XIII.71)}$$

Din aceste relații, pentru mobilitatea și concentrația purtătorilor de sarcină obținem :

$$\mu\,(x) = \frac{\mathrm{d}\,(R_s\sigma_s^2)}{\mathrm{d}x} \Bigg/ \left(\frac{\mathrm{d}\sigma_s}{\mathrm{d}x}\right) \qquad \text{(XIII.72)}$$

și

$$n\,(x) = \frac{1}{q} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\sigma_s}{\mathrm{d}x}\right)^2 \Bigg/ \left[\frac{\mathrm{d}\,(R_s\sigma_s^2)}{\mathrm{d}x}\right]. \qquad \text{(XIII.73)}$$

Experimental, distribuția mobilității și a concentrației se determină măsurînd R_S și σ_s și apoi, după ce se îndepărtează un strat subțire de grosime Δx_i se repetă din nou măsurătorile, iar derivatele din (XIII.72) și (XIII.73) se aproximează prin relațiile :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_s}{\mathrm{d}x} = \frac{\Delta\,(\sigma_s)_i}{\Delta x_i} \qquad \text{(XIII.74)}$$

și

$$\frac{\mathrm{d}\,(R_s\sigma_s^2)}{\mathrm{d}x} = \frac{\Delta\,(R_s\sigma_s^2)}{\Delta x_i} \qquad \text{(XIII.74)}$$

unde Δx_i este grosimea stratului i îndepărtat, iar $\Delta\,(\sigma_s)_i$ și $\Delta\,(R_s\sigma_s^2)_i$ reprezintă variațiile mărimilor σ_s și $R_s\sigma_s^2$ cauzate de înlăturarea stratului i.

Valoarea lui N_s determinată experimental este întotdeauna mai mică decît numărul total al purtătorilor de sarcină în stratul implantat, deoarece, așa cum se poate observa chiar din modelul simplu exprimat prin relațiile (XIII.68) și (XIII.69), pentru $N_1 > N_2$ și $N_1\mu_1^2 < N_2\,\mu_2^2$, mărimea lui N_s este mai mică decît suma $N_1 + N_2$. Acest lucru este determinat de faptul că în regiunile mai slab dopate, mobilitatea purtătorilor de sarcină este mai mare decît în regiunea unde se află maximul concentrației purtătorilor de sarcină.

În figura XIII.24 sînt ilustrate distribuţiile concentraţiilor purtătorilor de sarcină şi a mobilităţilor, în cazul siliciului implantat cu ioni de Bi la doza de $2\cdot 10^{14}$ ioni/cm². După implantare, siliciul a fost tratat termic la $T=700\,°C$ timp de 10 minute, iar măsurătorile şi interpretarea rezultatelor au fost făcute după metodica descrisă mai sus. Maximul concentraţiei purtătorilor de sarcină este $n_{max}\simeq 2\cdot 10^{10}cm^{-3}$ şi este aproximativ cu un ordin de mărime mai mare decît solubilitatea ionilor de Bi în Si la temperatura $T=1\,100\,°C$. În figură este de asemenea reprezentat numărul purtătorilor de sarcină N raportat la unitatea de suprafaţă, după îndepărtarea fiecărui strat de grosime Δx ($N=n\Delta x$). Concentraţia efectivă N_s a purtătorilor de sarcină la suprafaţă, măsurată înaintea îndepărtării primului strat, este mai mică decît N, deoarece μ_{ef} este mediat pe valori mai mari ale mobilităţii din regiunea cu concentraţie mai mică a purtătorilor de sarcină.

Tratamentul termic care se aplică după implantare influenţează considerabil parametrii electrici ai straturilor dopate prin implantare. Dacă trata-

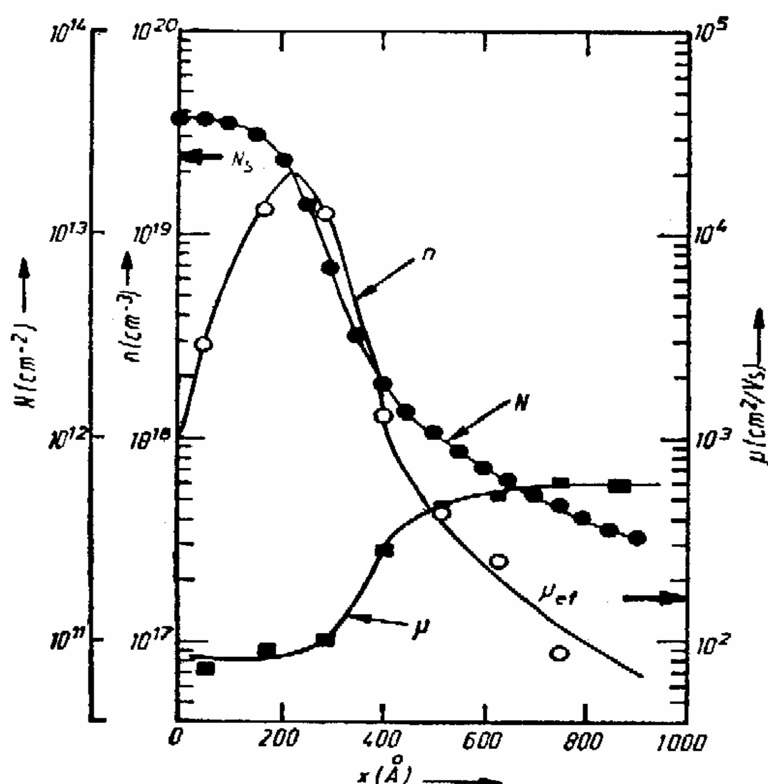


Fig. XIII. 24. Profilul concentraţiilor N şi n şi a mobilităţilor μ în Si implantat cu un flux $\Phi=2\cdot 10^{14}$ ioni de Bi/cm² cu enegia $E=40$ keV şi la temperatura ţintei $T=23\,°C$, după efectuarea unui tratament termic timp de 10 minute la $T=700\,°C$ [24]

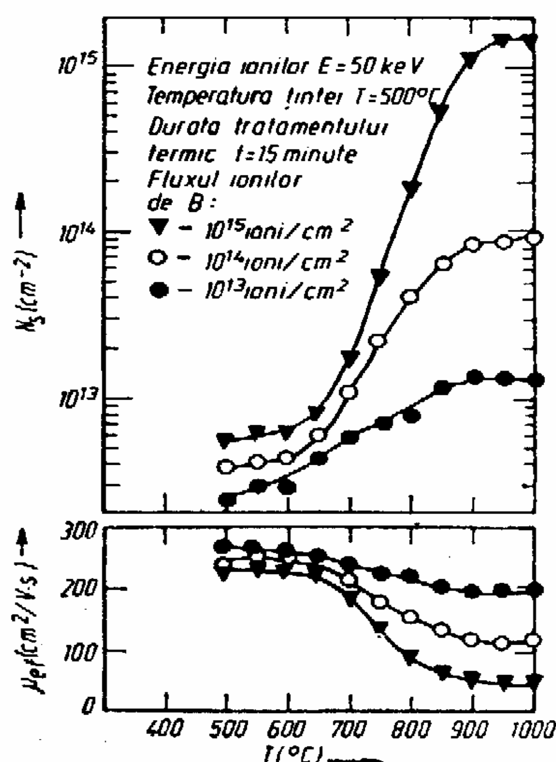


Fig. XIII.25. Comportarea concentraţiei de suprafaţă N_s şi a mobilităţii efective μ_f în funcţie de temperatura tratamentului termic în cazul ionilor de B implantaţi în Si

mentul termic nu este efectuat în aşa fel încît concentraţia defectelor structurale să fie redusă la minim, atunci acestea vor afecta profilul parametrilor electrici (n şi μ) ai straturilor dopate prin implantare. În general, contribuţia relativă a fiecărui strat elementar la mărimea N_s măsurată se va modifica pe parcursul tratamentului termic, deoarece se modifică şi raportul între concentraţia centrilor activi din punct de vedere electric şi concentraţia defectelor structurale (fig. XIII.25).

13.8. IMPLANTAREA IONICĂ ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

13.8.1. CARACTERISTICI GENERALE

Deşi cunoscută de mai mult timp, implantarea ionică este o tehnologie relativ nouă în fabricarea dispozitivelor planare şi a circuitelor integrate. Acest procedeu de dopare a semiconductorilor prezintă o serie de avantaje :

— controlul concentraţiei dopantului pe o gamă de şase ordine de mărime ;
— posibilitatea alegerii dopanţilor şi a substraturilor ;
— efectuarea dopării la temperaturi relativ joase ;
— posibilitatea dopării unei regiuni foarte restrînse din substrat etc.

Doparea semiconductorilor prin implantare este o tehnologie scumpă şi complexă. Din aceste motive, ea nu va înlocui total procedeele clasice de dopare, ci va completa posibilităţile tehnologice pe care le oferă difuzia sau alierea.

Din punct de vedere al electronicii dispozitivelor pe bază de semiconductori, principalele caracteristici ale straturilor implantate sînt :

— rezistivitatea de suprafaţă ρ_s ;
— adîncimea de pătrundere a impurităţilor ;
— concentraţia impurităţilor ;
— timpul de viaţă al purtătorilor de sarcină ;
— concentraţia defectelor.

Aceşti parametri pot fi influenţaţi de o largă gamă de factori (materialul ţintei, orientarea ţintei în raport cu fasciculul de ioni, temperatura de implantare, natura ionilor implantaţi, doza de iradiere, energia ionilor, tratamentul termic după implantare) şi, din aceste motive, este dificil de dat nomograme universale, tabele sau expresii analitice care să stabilească o legătură directă între regimul de implantare şi proprietăţile electrice ale straturilor dopate prin acest procedeu.

Concentraţia maximă a impurităţilor introduse prin implantare, în cazul profilurilor Gauss, se poate evalua cu ajutorul relaţiei :

$$N_{max}=0{,}4\frac{\Phi}{\Delta\bar{R}_p},\ \text{cm}^{-3}. \qquad \text{(XIII.75)}$$

Rezistivitatea de suprafaţă ρ_s depinde de fluxul de implantare Φ. În cazul profilurilor de tip Gauss, curbele dependenţei rezistivităţii de suprafaţă de fluxul ionilor pentru diferite valori ale abaterii standard $\Delta\bar{R}_p$ sînt calculate în [25].

Conductibilitatea electrică medie a straturilor implantate se poate evalua aproximativ prin una din relaţiile :

$$\bar{\sigma}=\frac{1}{2\rho_s\Delta\bar{R}_p}, \qquad \text{(XIII.76)}$$

în cazul cînd parcursul normal este mult mai mare decît abaterea standard ($\bar{R}_p \gg \Delta\bar{R}_p$), de exemplu, pentru ionii B^+ cu energia $E=200$ keV implantaţi în Si ;

$$\bar{\sigma}=\frac{1}{2\rho_s\bar{R}_p}, \qquad \text{(XIII.77)}$$

cînd $\Delta\bar{R}_p$ este mic în comparaţie cu R_p şi

$$\bar{\sigma}=\frac{1}{\rho_s x_j}, \qquad \text{(XIII.78)}$$

dacă ne interesează conductibilitatea medie a stratului de inversie (x_j este adîncimea de pătrundere a joncţiunii).

În cazul Si, utilizînd valoarea medie a conductibilității electrice σ se poate calcula concentrația medie a purtătorilor de sarcină $\bar{n}$, folosind graficele lui Irvin [26]. Eroarea care se face constă în faptul că se presupune că mobilitatea purtătorilor de sarcină în straturile implantate este aceeaşi cu cea din volumul siliciului dopat din topitură, pînă la aceleaşi concentrații ale impurităților. De regulă, mobilitățile purtătorilor de sarcină în straturile implantate sînt ceva mai mici.

Adîncimea de pătrundere a joncțiunilor $p-n$, obținute prin implantare ionică, este afectată de mulți factori și în mod special, de efectul de canalizre sau efectul difuziei anomale. Cu toate acestea, în anumite situații particulare, această mărime se poate evalua cu o precizie suficientă pentru scopurile practice.

Dacă se implantează ionii B^+ și P^+ pe direcția <111> în Si, atunci pentru $\Phi = 10^{14} \div 10^{16}$ ioni/cm² și o concentrație a impurităților în substrat $N_0 \leqslant 10^{15}\cdot cm^{-3}$, adîncimea de pătrundere a joncțiunii x_j este apropiată de adîncimea maximă R_{max} de pătrundere a ionilor canalizați și poate fi calculată cu ajutorul relației :

$$x_j,\ \mu m = 0{,}075\sqrt{E,\ keV}. \tag{XIII.79}$$

Această formulă este adevărată cînd, după implantare, se face un tratament termic la $T = 700 \div 800$ °C, timp de o oră.

Mărimea x_j se poate evalua și în cazul cînd concentrația impurităților în Si este mare ($N_0 \geqslant 10^{17}$). În acest caz, dacă se implantează P^+ în Si, atunci profilul concentrației este gaussian și din condiția

$$N_0 = N_{max} \exp\left[-\frac{(x_j - \bar{R}_p)^2}{2\Delta\bar{R}_p^2}\right] \tag{XIII.80}$$

obținem formula :

$$x_j = R_p + \sqrt{2}\,\Delta\bar{R}_p\sqrt{\ln\frac{0{,}4\,\Phi}{N_0\Delta\bar{R}_p}}. \tag{XIII.81}$$

În deducerea relației (XIII.81), am folosit formula (XIII.75).

Pentru realizarea structurilor de tipul $p-n-p$, $n-p-n$, n^+-n-p etc. se fac implantări succesive de ioni la fluxuri și energii corespunzătoare.

În tehnologia planară, implantarea ionică se poate utiliza fie pentru introducerea unei cantități controlate de impurități în semiconductor, fie pentru a realiza un profil concentrațional dat.

În primul caz, implantarea este o operație preliminară după care are loc difuzia la o temperatură ridicată pentru a obține profilul concentrațional dorit.

În al doilea caz, profilul necesar al concentrației impurităților se obține în procesul implantării. Dacă este necesar să se păstreze profilul care se obține prin implantare, atunci, în acest caz, pasivarea nu se mai poate realiza prin creșterea oxidului termic. Prin urmare, procedeele de pasivare ale straturilor implantate se deosebesc de cele care sînt utilizate în cazul dopării prin difuzie. Una din căile pentru rezolvarea acestei probleme constă în creșterea unui strat de oxid termic la suprafața siliciului și apoi se face implantarea. În acest caz, ionii cu care se face implantarea trebuie să aibă energie suficientă astfel încît parcursul mediu să depășească cu mult grosimea stratului de pasivare. Pentru

a asigura o pasivare bună a joncţiunilor $p-n$, grosimea stratului de dielectric nu trebuie să fie mai mică de 1 000 Å. Rezultate bune, pentru astfel de grosimi, dau straturile dielectrice sandviş de tipul $SiO_2-Si_3N_4$.

În tehnologia planară modernă, implantarea ionică este folosită pentru construirea unei game largi de dispozitive (diode $p-i-n$, varactoare, rezistoare, tranzistoare MOS, tranzistoare bipolare, diode cu avalanşă şi timp de tranzit, dispozitive cu cuplaj de sarcină spaţială etc.). Mai departe, vom da cîteva exemple de utilizare a implantării ionice.

13.8.2. DIODE $p-i-n$

Eficienţa diodelor $p-i-n$ în domeniul microundelor depinde esenţial de forma profilurilor concentraţionale în cele trei regiuni ale structurii. Pentru realizarea diodelor $p-i-n$ eficiente se procedează astfel [27]. Pe un suport cu rezistivitate mică de tip n^+ se creşte epitaxial un strat cu rezistivitate mare de tip n^-. Implantarea ionică este utilizată pentru a realiza la suprafaţa stratului n^- un strat de tip p^+ cu concentraţie mare a purtătorilor de sarcină.

Profilul concentraţiei purtătorilor de sarcină în diodele $p-i-n$ este arătat în figura XIII.26. Implantarea ionilor de B se face prin ferestrele deschise

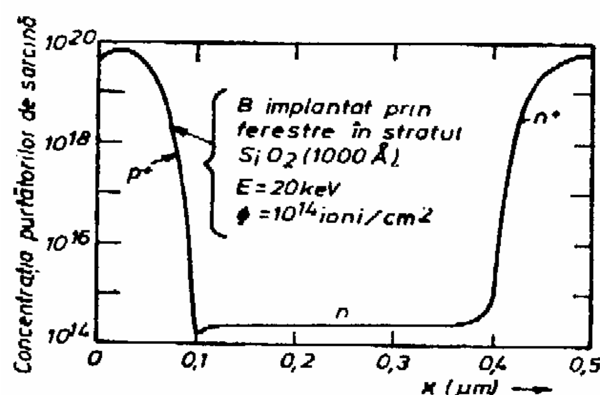


Fig. XIII.26. Profilul de dopare în straturile $p-i-n$ [27]

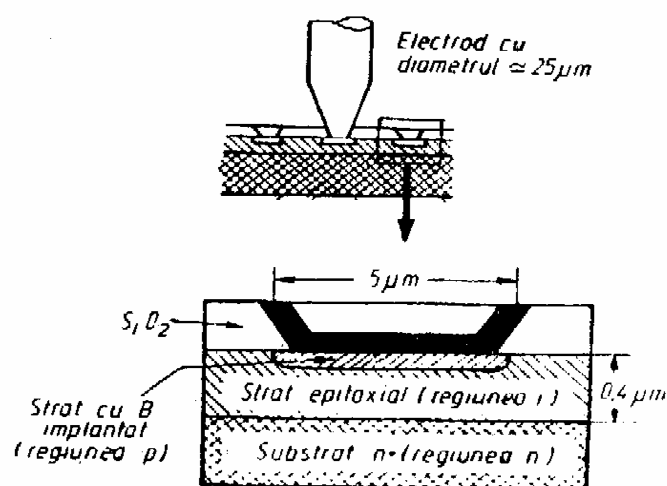


Fig. XIII.27. Geometria diodelor $p-i-n$ obţinute prin implantare

în stratul de SiO_2. După implantare se deschid ferestre în SiO_2 pentru realizarea contactelor electrice. Pentru a reduce capacităţile parazite, metalul de pe stratul de oxid se îndepărtează. Geometria şi dimensiunile geometrice ale diodelor $p-i-n$ sînt arătate în figura XIII.27.

Implantarea ionică este utilizată cu succes pentru fabricarea joncţiunilor $p-n$ obişnuite. Măsurătorile de capacitate-tensiune au arătat că joncţiunile formate prin implantare sînt abrupte, iar caracteristicile curent-tensiune sînt în bună concordanţă cu teoria. Studiile efectuate au arătat că timpul de viaţă al purtătorilor de sarcină este mai mare dacă tratamentul termic după implantare se face la temperaturi mai ridicate. De exemplu, timpul de viaţă al purtătorilor minoritari, în diodele obţinute prin implantarea Si cu B, creşte de la 0,22 μs în cazul unui tratament efectuat la 300 °C, pînă la 1,0 μs

după un tratament efectuat la 700 °C. În diode similare, obţinute prin tehnica difuziei, timpul de viaţă este mai mic decît 0,2 μs. Acest rezultat poate fi atribuit faptului că pentru efectuarea difuziei sînt necesare temperaturi mult mai mari.

Un alt avantaj pe care îl oferă implantarea ionică în fabricarea joncţiunilor $p-n$ constă în faptul că alegînd o mască cu dimensiuni geometrice convenabile se poate realiza inversarea tipului de conducţie la suprafaţa plachetei de semiconductor. În figura XIII.28 se arată cum tăierea sub unghi a măştii poate influenţa poziţia regiunii de tip p care iese la suprafaţă, cît şi adîncimea de formare a joncţiunii în cazul măştilor subţiri.

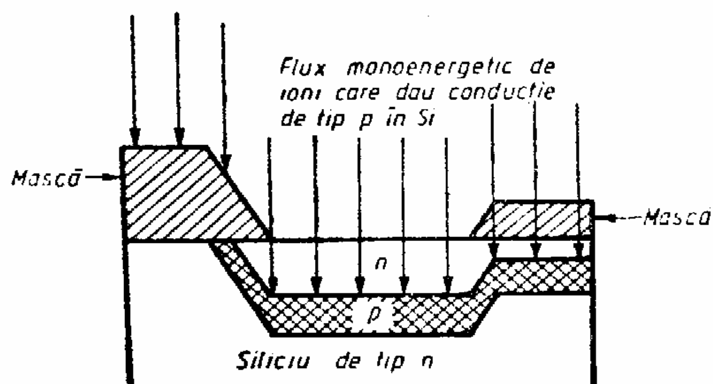


Fig. XIII.28. Influenţa parametrilor geometrici ai măştii asupra poziţiei regiunii de tip p obţinute prin implantare ionică

13.8.3. TRANZISTOARE BIPOLARE

Implantarea ionică în combinaţie cu metoda difuziei prezintă avantaje substanţiale în fabricarea tranzistoarelor bipolare, atît în ce priveşte reproductibilitatea şi îmbunătăţirea parametrilor electrici, cît şi în ce priveşte productivitatea operaţiilor tehnologice. În [20, 29] sînt descrise tehnologiile de fabricare a tranzistoarelor $n-p-n$ şi $p-n-p$ din Si prin metoda implantării ionice.

Secţiunea transversală într-un tranzistor $n-p-n$ obţinut prin metoda dublei implantări este prezentată în figura XIII.29. Regiunea p^+ a bazei inactive se realizează prin difuzie pentru a putea scoate contactul electric al bazei. Emitorul se obţine prin implantarea ionilor de As cu energia $E=100$ keV, după care urmează un tratament termic la $T=1\,000$ °C, timp de 15—30 minute. Adîncimea de pătrundere a emitorului este aproximativ egală cu 0,3 μm. Regiunea activă a bazei se obţine prin implantarea B cu energia ionilor $E=$ $=200$ keV, după care urmează un tratament termic la $T=850$ °C, timp de 20 minute. Parcursul normal la această energie este $\bar{R}_p \simeq 0{,}55$ μm, astfel că aproape tot borul implantat se află sub emitor şi contribuie la doparea bazei.

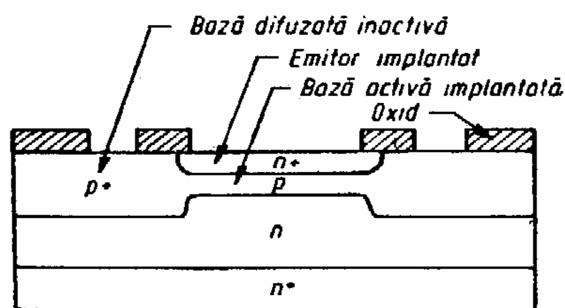


Fig. XIII.29. Secţiunea transversală într-un tranzistor $n—p—n$, obţinut prin dublă implantare

Parametrii tranzistoarelor fabricate prin această metodă sînt superiori faţă de parametrii tranzistoarelor similare, obţinute prin tehnologiile clasice. În [30] s-a arătat că prin difuzia As şi implantarea bazei se pot obţine tranzistoare bipolare cu o grosime a bazei, aproximativ egală cu 0,05 μm. În figura XIII.30 este prezentată structura acestui tranzistor şi profilurile concentraţiilor impurităţilor. La frecvenţa de 4 GHz, coeficientul de amplificare al acestui tranzistor este de 8 dB pentru un nivel al zgomotului de 4 dB.

Din cele arătate mai sus rezultă că metoda implantării ionice dă rezultate foarte bune în fabricarea tranzistoarelor de înaltă frecvenţă, deoarece permite doparea unor straturi subţiri ($\simeq$ 0,1 μm), necesare pentru realizarea

bazelor. În acest scop, mai întîi se formează emitorul, de exemplu, prin difuzia sau implantarea As şi apoi baza, prin implantarea ionilor de B (în cazul tranzistorului din Si).

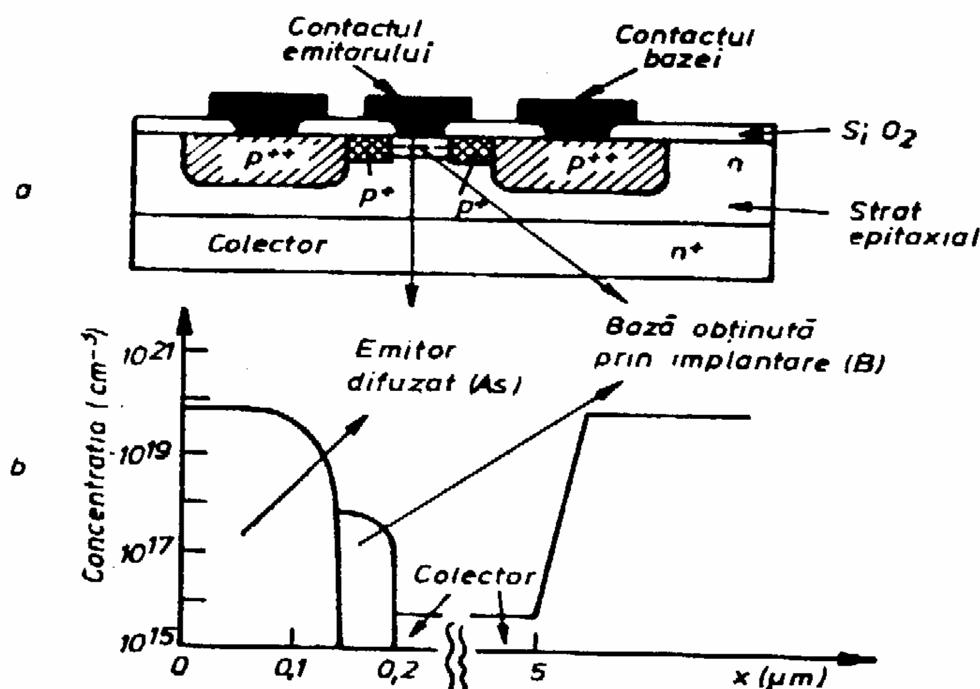


Fig. XIII.30. Secţiunea transversală (*a*) şi distribuţia impurităţilor active electric (*b*) într-un tranzistor *n—p—n* cu emitorul difuzat şi baza subţire obţinută prin implantare ionică

13.8.4. TRANZISTOARE MOS

În cazul ideal, poarta tranzistoarelor MOS trebuie să acopere numai regiunea canalului. Dacă pentru obţinerea tranzistoarelor MOS se utilizează tehnologia difuziei, atunci datorită erorilor de poziţionare cît şi fenomenului ca atare, poarta acoperă o parte din sursă şi drenă (fig. XIII.31 *a*). Această acoperire dă naştere unor capacităţi parazite care, în unele cazuri, pot depăşi

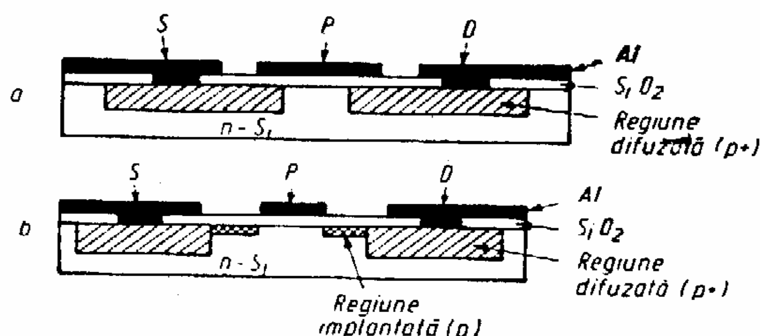


Fig. XIII.31. Secţiunea transversală în tranzistorul MOS obţinut prin tehnologia difuziei (*a*) şi prin metoda implantării (*b*)

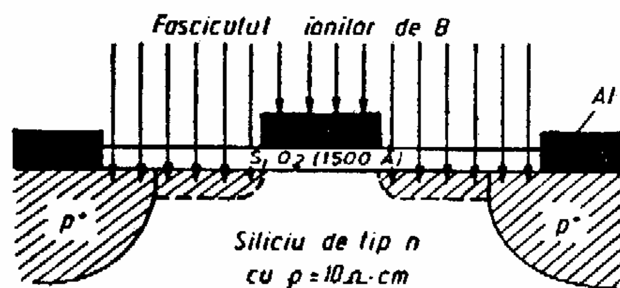


Fig. XIII.32. Autopoziţionarea în procesul de obţinere a tranzistoarelor MOS prin metoda implantării

capacitatea porţii. Utilizarea implantării ionice înlătură aceste neajunsuri (fig. XIII.31 *b*).

Tehnologia de fabricare a tranzistoarelor MOS prin metoda implantării ionice este descrisă în [31]. Avantajul deosebit pe care îl prezintă doparea prin implantare este ilustrat în figura XIII.32, unde se poate observa că poziţio-

narea electrodului porţii se realizează cu o precizie foarte mare chiar în procesul de dopare. Electrodul porţii trebuie să fie suficient de gros pentru a opri ionii de B. Pentru a obţine rezultate bune, aşa cum se arată în [31], grosimea electrodului porţii trebuie să fie de aproximativ 4 000 Å cînd implantarea B se face la energia $E=100$ keV şi la temperatura ţintei $T=475\,°C$. Sursa şi drena se obţin prin difuzie (regiunile p^+ în figura XIII.32), după care peste stratul de oxid cu o grosime de aproximativ 1 500 Å se depune electrodul porţii din Al. În continuare, urmează procesul de implantare a ionilor de B prin stratul de SiO_2, cînd se realizează autopoziţionarea electrodului porţii.

Tranzistoarele MOS, obţinute prin implantare, au capacităţile parazite mai mici cu aproape două ordine de mărime decît la tranzistoarele similare, fabricate prin tehnologia difuziei. Mai prezintă avantajul că funcţionează la frecvenţe mai înalte şi au curenţii de scurgere de cinci ori mai mici. Zgomotul la tranzistoarele MOS implantate este mai mare decît la cele difuzate. Acest lucru se poate datora defectelor structurale care se formează în timpul implantării. Electrozii de Al nu permit tratamente termice la temperaturi mai mari de 550 °C. Pentru a putea ridica temperatura de tratament termic pentru realizarea electrozilor ar trebui alese metale cu puncte de topire în domeniul temperaturilor mai mari.

Implantarea ionică este utilizată pentru realizarea tranzistoarelor MOS în diferite tipuri de circuite integrate şi a dispozitivelor cu transfer de sarcină spaţială. Controlul riguros al dopării prin implantare permite realizarea tranzistoarelor MOS complementare [27], care intră în componenţa circuitelor integrate utilizate în calculatoare sau în ceasurile electronice.

Realizarea dispozitivelor prin metoda implantării în materiale semiconductoare binare este încă la început, iar rezultatele obţinute pînă în prezent sînt promiţătoare. De exemplu, în [33] este descrisă obţinerea tranzistoarelor cu efect de cîmp pe bază de GaAs. Acest tip de tranzistoare, avînd ca poartă o barieră de tip Schottky, înainte se obţineau prin creşterea epitaxială a unui strat de rezistivitate mică pe substrat de GaAs izolator. Această tehnologie prezenta dezavantajele că straturile epitaxiale nu erau omogene în grosime, iar reproductibilitatea nivelului de dopare era slabă. Aceste dificultăţi majore sînt înlăturate în cazul dopării prin implantare de ioni. În figura XIII.33 *a* este prezentată construcţia unui astfel de tranzistor obţinut prin tehnologia implantării. Canalul de tip *n* se realizează prin implantarea ionilor S^+ cu $\Phi=10^{12}$ ioni/cm^2 şi $E=150$ keV şi apoi cu $\Phi=5\cdot10^{12}$ ioni/cm^2 şi $E=30$ keV în ţinta de GaAs sub unghiul $\theta=7°$ faţă de direcţia cristalografică <111>. După un tratament termic la $T=800\,°C$, timp de 20 minute, se formează un strat conductor cu grosimea de 0,25 μm şi o concentraţie a purtătorilor de sarcină egală cu 10^{17} cm^{-3}. Contactele pentru sursă şi drenă sînt realizate prin evaporarea aliajului Au+Ge, iar electrodul porţii — prin evaporarea Al. Lăţimea electrodului porţii se poate varia în procesul tehnologic între 2 şi 63 μm.

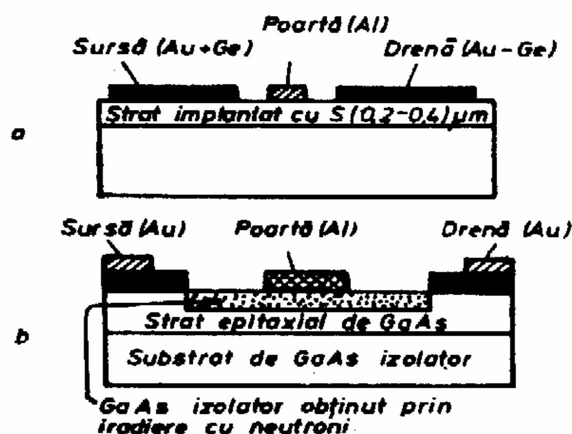


Fig. XIII.33. Construcţia tranzistoarelor cu efect de cîmp pe bază de GaAs, în cazul cînd poarta este o barieră Schottky (*a*) şi în cazul cînd stratul de dielectric al porţii se obţine prin bombardarea cu neutroni (*b*)

Tranzistoarele fabricate prin această tehnologie funcţionează în domeniul zecilor de GHz, avînd parametri mult superiori tranzistoarelor similare, obţinute prin metoda creşterii epitaxiale.

Prin acţiunea neutronilor asupra stratului epitaxial crescut la suprafaţa substratului de GaAs izolator se poate realiza un strat subţire cu rezistivitate mare, care se poate utiliza ca strat de dielectric pentru fabricarea tranzistoarelor cu efect de cîmp (fig. XIII.33 *b*). Grosimea canalului se poate controla modificînd energia neutronilor în fasciculul de iradiere.

Utilizarea implantării ionice în tehnologia planară deschide largi perspective, atît pentru îmbunătăţirea parametrilor dispozitivelor clasice, cît şi pentru realizarea unor noi dispozitive.

BIBLIOGRAFIE

[1] J. W. Mayer, L. Eriksson. J.A. Davis. *Ion Implantation in Semiconductors*. Academic Press, New York—London, 1970.

[2] J. Lindhard, M. Scharff. Phys. Rev. **124**, 1961, p. 128.

[3] L. Lindhard, M. Scharff, H. Schiott. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33**, nr. 14, 1963.

[4] E. I. Zorin, P. V. Pavlov, D. I. Tetelbaum. *Ionnoe leghirovanie poluprovodnikov*. Moskva, Energhiia, 1975.

[5] H. E. Schiott. Can. J. Phys. **46**, 1968, p. 449.

[6] D. Powers, W. K. Chu, P. D. Bourland. Phys. Rev. **165**, 1968, p. 376.

[7] J. Lindhard. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **34**, No. 14, 1965.

[8] P. L. Hemment, P. R. Stevens. J. Appl. Phys. **40**, 1969, p. 4893.

[9] P. Sigmund. Appl. Phys. Letters. **14**, 1969, p. 114.

[10] P. Sigmund, M. T. Matthies, D. L. Phillips. Rad. Effects. **11**, 1971, p. 39.

[11] B. L. Crowder, R. S. Title. Rad. Effects. **6**, 1970, p. 63.

[12] J. W. Mayer, L Eriksson, S. T. Picraux. J.A. Davis. Can. J. Phys. **46**, 1968, p. 663.

[13] L. Ericksson, S. A. Davis, N. Johansson, J. W. Mayer. J. Appl. Phys. **40**, 1969, p. 842.

[14] R. L. Minear, D. G. Nelson, J. F. Gibons, J. Appl. Phys. **43**, 1972, p. 3468.

[15] B. I. Boltaks. *Difuziia v poluprovodnikah*. Izd. Fiz. Mat., Moskva, 1961.

[16] S. Namba, K. Masuda, K. Gamo, A. Doi, S. Ishihara, I. Kimura. Rad. Effects. **6**, 1970, p. 115.

[17] D. E. Davies. Solid-State Electron. **13**, 1970, p. 229.

[18] G. Dearnaley, J. H. Freeman, G. A. Gard, M. A. Wilkins. Can. J. Phys. **46**, 1968, p. 587.

[19] G. Schwarz, M. Trapp, R. Schimko, G. Butzke, K. Rogge. Phys. Stat. Sol. (1). **17**, 1973, p. 653.

[20] V. G. K. Reddi, A. Y. C. Yu. Solid-State Technology. **15**, 1972, p. 35.

[21] R. Baron, G. A. Shifrin, O. J. Marsh. J. Appl. Phys. **40**, 1969, p. 3702.

[22] R. L. Petritz. Phys. Rev. **110**, 1958, p. 1254.

[23] L. J. van der Pauw. Philips Res. Rept. **13**, 1958, p. 1.

[24] O. S. Marsh, R. Baron, G. A. Shifrin, J. W. Mayer. Appl. Phys. Letters. **13**, 1968, p. 199.

[25] B. J. Smith, J. Stephen. Rad. Effects. **14**, 1972, p. 181.

[26] J. C. Irvin. Bell System Technic. J. **41**, 1962, p. 387.

[27] H. G. Dill, R. M. Finnila, A. M. Leupp, T. N. Toombs. Solid-State Technology. **15**, 1972, p. 27.
[28] *Applications of Ion Beams to Semiconductor Technology*. Editor P. Glotin, Editions Ophrys Paris, 1967.
[29] P. V. Pavlov, V. K. Vasiliev, V. G. Volodko. Izvestiia Vuzov-Radioelektronika, **14**, 1971, p. 1353.
[30] T. Abe, K. Fujinuma, T. Sakamoto. Toshiba Rev. Nr. **47**, 1970, p. 22.
[31] R. W. Bower, H. G. Dill, K. G. Aubuchon. IEEE Trans. Electron Devices. **ED-15**, 1968, p. 757.
[32] R. G. Hunsperger, N. Hirsch. Electronics Letters. **9**, 1973, p. 577.
[33] B. P. Pruniaux, S. C. North, C. L. Miller. *Compensation of n-Type GaAs by Proton Bombardment*. În culegerea *Ion Implantation in Semiconductors*. Berlin—Heidelberg—New York, Springer Verlag, 1971, p. 212.

CAPITOLUL XIV

ELEMENTE DISCRETE ÎN CIRCUITELE INTEGRATE

Elementele discrete din circuitele integrate se împart în active (diode, tranzistoare, diode tunel, tiristoare etc.) şi pasive (linii de conexiune, rezistoare, condensatoare, bobine etc.). Modul în care sînt construite şi conectate atît elementele active cît şi cele pasive determină în ultimă instanţă tipul de circuite integrate. Delimitarea în elemente active şi pasive este evidentă în cazul circuitelor integrate hibride, unde elementele pasive şi conexiunile se realizează pe baza straturilor subţiri evaporate în vid, iar ca elemente active se folosesc dispozitivele discrete cu semiconductori. În cazul circuitelor integrate construite la suprafaţa semiconductorului şi în volum, clasificarea elementelor în active şi pasive are un caracter convenţional. De multe ori, în aceste circuite integrate, funcţiile elementelor pasive sînt îndeplinite de elemente active şi invers.

În cotinuare, vom analiza principiile de funcţionare şi particularităţile constructive ale elementelor pasive şi active în circuitele integrate.

14.1. REZISTOARE

În funcţie de procedeul constructiv cît şi al materialelor utilizate, rezistoarele se împart în mai multe categorii : rezistoare peliculare, rezistoare difuzate şi rezistoare pe bază de joncţiuni $p-n$.

14.1.1. REZISTOARE PELICULARE

Principalul parametru cu ajutorul căruia sînt caracterizate proprietăţile conductive ale rezistoarelor peliculare poartă denumirea de *rezistenţă specifică de suprafaţă a stratului* şi este definită ca fiind rezistenţa unei suprafeţe pătrate de strat, cu conexiuni electrice la două laturi opuse ale pătratului. Dacă folosim noţiunea de *rezistenţă specifică de volum* ρ_v, atunci rezistenţa unei pelicule de formă dreptunghiulară cu laturile l şi d şi grosimea a e te dată de :

$$R=\rho_v \frac{l}{da} \cdot \qquad \text{(XIV.1)}$$

Aceeaşi rezistenţă poate fi exprimată în funcţie de rezistenţa specifică a stratului :

$$R=\rho_s \frac{l}{d} \qquad \text{(XIV.2)}$$

unde $\rho_s=\rho_v/a$;

Rezistența specifică de volum se măsoară în $\Omega \cdot cm$, iar rezistența specifică de suprafață a stratului în Ω. Pentru a deosebi rezistența R de rezistența specifică de suprafață a stratului ρ_s, dimensiunile acestui parametru se scriu de obicei Ω/pătrat sau mai pe scurt $\Omega/\square$. Cuvîntul pătrat subliniază faptul că rezistența nu depinde de dimensiunile pătratului.

Două tipuri constructive de rezistoare sînt arătate în figura XIV.1. Proprietățile rezistoarelor depind atît de factorii geometrici cît și de condițiile tehnologice de realizare sau de natura materialelor alese pentru suport și stratul

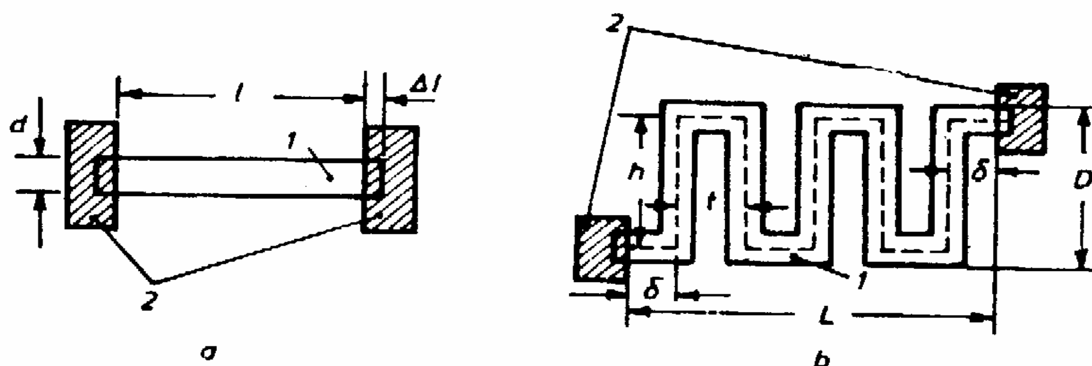


Fig. XIV.1. Tipuri constructive de rezistoare peliculare :
1 — straturi rezistive; 2 — contacte metalice

rezistor. Rezistivitatea specifică și stabilitatea în timp sînt doi parametri care interesează în mod deosebit în tehnologia rezistoarelor peliculare. Materialul utilizat pentru realizarea peliculelor rezistive trebuie să asigure obținerea unor rezistoare stabile în timp și cu o stabilitate termică bună, adică coeficientul termic al rezistenței (CTR) trebuie să fie mic. În tabelul XIV.1 sînt date caracteristicile cîtorva materiale utilizate pentru construirea rezistoarelor peliculare.

Tabelul XIV.1

Materialul	Gama rezistențelor specifice de suprafață, $\Omega/\square$	Coeficientul termic al rezistenței, $10^6\ °C^{-1}$
Aur	5—10	3 000
Platină	15—20	3 000
Titan	50—100	700
Nitrura de tantal	50—100	100
20% Cr+80% Ni	10—400	50—500
Carbon	$10—10^7$	—
Wolfram	$10^2—10^4$	100
SnO_2	$10—10^3$	250

Coeficientul termic al rezistorului se definește prin relația :

$$\alpha_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{d\rho_s}{dT}. \quad \text{(XIV.3)}$$

Pentru o variație lineară a rezistenței cu temperatura, formula (XIV.3) se poate scrie astfel :

$$\alpha_R = \frac{1}{R_1} \cdot \frac{R_2 - R_1}{T_2 - T_1} \quad \text{(XIV.4)}$$

unde $R_{1,2}$ reprezintă valorile rezistenței la temperaturile T_1 și respectiv, T_2.

Pentru rezistoare se mai definesc o serie de coeficienţi pentru caracterizarea acţiunii umidităţii, tensiunii aplicate, îmbătrînirii etc. Aceşti coeficienţi au expresii de forma

$$K = \frac{R_2 - R_1}{R_1} = \frac{\Delta R}{R_1} \cdot 100\% \qquad \text{(XIV.5)}$$

unde R_1 este valoarea iniţială a rezistenţei, iar R_2 este valoarea rezistenţei la sfîrşitul încercării la care a fost supus rezistorul.

Rezistoarele peliculare constau dintr-o peliculă rezistivă, de grosimi cuprinse între 10^{-3} şi 10^2 μm, depusă pe un substrat izolator. Aceste mărimi au un caracter orientativ, deoarece parametrii rezistoarelor sînt determinaţi în mare măsură de procedeul obţinerii peliculelor rezistive şi de tehnologia prelucrărilor termice. Valorile nominale ale rezistoarelor depind atît de structura stratului şi de natura materialului din care sînt realizaţi, cît şi de condiţiile de prelucrare termică. Parametrii tehnologici determină structura rezistorului care, în ultimă instanţă, dictează mecanismul de conducţie.

Rezistoarele peliculare din metale trebuie să aibă o structură monocristalină. Straturile subţiri cu o grosime mai mică de 10 μm, de regulă, au o structură granulară, fiind formate din microcristalite. Rezistoarele construite din astfel de straturi au un coeficient de stabilitate termică ridicat şi nu sînt stabile în timp. În practică, grosimea stratului subţire metalic trebuie să fie mai mare de 50 μm ; chiar în aceste condiţii, trebuie luate măsuri de precauţie pentru obţinerea unor straturi cît mai curate şi cu o structură cristalină cît mai bună.

Pentru construirea rezistoarelor peliculare se utilizează pe scară largă cromul, nichelul, titanul, wolframul, diferite aliaje (de exemplu, crom+nichel) sau oxizii diferitelor metale. Foarte des, pentru realizarea rezistoarelor peliculare se utilizează aliajul crom+nichel sau tantalul. Aceste rezistoare au o bună stabilitate în timp şi o variaţie slabă cu temperatura. Rezistoarele peliculare din Cr+Ni se obţin prin evaporarea aliajului la temperatura de 1 600 °C. Mai întîi, se evaporă Cr care asigură o adeziune mecanică bună cu suportul condensor. Pentru stabilizarea valorii rezistoarelor, acestea sînt încălzite la temperatura de 350 °C, în vid, timp de 30÷60 minute. Straturile subţiri din Cr+Ni pot avea rezistenţa specifică cuprinsă între 50 şi 300 Ω/□. Valorile maxime ale rezistoarelor din Cr+Ni pot atinge 50 kΩ. Coeficientul termic α_R al acestor rezistoare, în funcţie de structură şi de compoziţia în procente a Cr şi Ni, poate fi atît pozitiv cît şi negativ.

Rezistoarele din tantal se obţin prin metoda pulverizării catodice în atmosferă de gaz rar. Stratul subţire astfel obţinut este supus unui proces de oxidare anodică, în urma căruia metalul se acoperă cu un strat subţire de Ta_2O_5 care este un bun izolator şi protejează metalul de umiditate sau de alţi factori externi. Oxidarea anodică reduce din grosimea stratului de metal şi în felul acesta se poate realiza un control mai precis al valorii rezistoarelor. Rezistoarele din Ta se caracterizează printr-o mare stabilitate în timp şi au un coeficient de instabilitate termică redus ($\simeq 10^{-4}$, °C^{-1}).

Pentru realizarea rezistoarelor peliculare în circuitele integrate, prezintă un deosebit interes oxizii unor metale, de exemplu, SnO_2. În stare pură, bioxidul de staniu este un izolator cu energia de activare de ordinul a 3,6 V şi cu rezistivitatea cuprinsă între 10^{10} şi 10^{15} Ω·cm. Straturile subţiri de SnO_2 se obţin pe suprafaţa suporţilor dielectrici prin reacţii chimice din vapori de biclorură de staniu ($SnCl_2$) încălziţi pînă la 450 °C sau din tetraclorură de staniu ($SnCl_4$) pulverizată sub formă de soluţie pe suporţi încălziţi pînă la 600 °C. Rezistoarele din bioxid de staniu se mai pot realiza prin evaporare în

vid sau prin pulverizare catodică reactivă a Sn în atmosferă de oxigen. În aceste condiţii se obţine bioxid de staniu cu vacanţe de oxigen care dau o conducţie de tip *n*. Pentru controlul conducţiei electronice a straturilor subţiri de SnO_2, acestea se dopează cu impurităţi donoare (de exemplu, Sb) sau acceptoare (de exemplu, In). În funcţie de condiţiile tehnologice, se pot obţine straturi subţiri din SnO_2 care au o rezistenţă specifică de suprafaţă ρ_s cuprinsă între 10 şi 10^3 $\Omega/\square$ şi un coeficient de stabilitate termică α_R cuprins între $2 \cdot 10^{-4}$ şi 10^{-3} °C^{-1}.

Este interesant de remarcat faptul că straturile de SnO_2 sînt uşor de prelucrat prin tehnica fotolitografică şi că au o bună aderenţă la substraturi dielectrice sau metalice.

Proiectarea rezistoarelor pentru circuitele integrate începe cu analiza valorilor nominale, a stabilităţii necesare în timp, a coeficienţilor de stabilitate termică α_R etc., cu scopul construirii tuturor rezistoarelor într-un singur ciclu tehnologic şi din acelaşi material. Dacă acest lucru nu este posibil, atunci rezistoarele se împart în diferite grupe care se pot construi în cîteva etape Pentru rezistoarele din fiecare grupă, se determină rezistenţa specifică . de suprafaţă ρ_s şi puterea de disipare raportată la unitatea de suprafaţă. Suprafaţa rezistorului se găseşte din condiţia :

$$S_R = ld \geqslant \frac{P}{P_0} \qquad \text{(XIV.6)}$$

unde *P* este puterea disipată pe rezistor în regim de lucru. Luînd semnul egal în (XIV.6) şi utilizînd relaţia (XIV.2), pentru lăţimea şi respectiv, lungimea rezistorului găsim formulele :

$$d = \sqrt{\frac{\rho_s P}{R P_0}}; \quad l = \sqrt{\frac{PR}{P_0 \rho_s}}. \qquad \text{(XIV.7)}$$

Dacă în urma calculelor, pentru lăţimea rezistorului se obţine $d < d_{min} = 100\ \mu m$, ceea ce nu se poate realiza tehnologic, atunci se ia $d = d_{min} = 100\ \mu m$ şi se determină lungimea rezistorului din formula :

$$l = \frac{P}{P_0 d_{min}}. \qquad \text{(XIV.8)}$$

Dacă lungimea *l* a rezistorului depăşeşte dimensiunile lineare ale substratului, atunci se alege o configuraţie mai complicată, de exemplu, în formă de zigzag, ca în figura XIV.1.

Folosind notaţiile din figura XIV.1 *b* şi notînd cu *n* numărul de coturi ale liniei în formă de zigzag, putem calcula suprafaţa rezistorului. Înainte de calcul se dă lungimea *l*, lăţimea *d* a stratului şi numărul *n*, iar elementele δ, *t* şi *h* se aleg din condiţiile : $\delta \geqslant 5d$, $t \geqslant 3d$, $h = (l - 2d - nt) / (n+1)$. Lungimea *L* şi lăţimea *D* a suprafeţei ocupate de rezistor se pot exprima prin :

$$L = 2\delta + nt, \quad D = h + d, \qquad \text{(XIV.9)}$$

iar aria suprafeţei prin :

$$S_R = LD = \frac{[l - (2\delta + nt) + d(n+1)]\,(2\delta + nt)}{(n+1)}. \qquad \text{(XIV.10)}$$

Să calculăm, de exemplu, configurația rezistorului cu datele inițiale $R=100$ kΩ, $P=0{,}1$ W, $\rho_s=100$ Ω, $P_0=1$ W/cm². Utilizînd relațiile (XIV.1—XIV.7) obținem :

$$d=\sqrt{\frac{100\cdot 0{,}1}{100\cdot 10^3\cdot 1}}=0{,}01 \text{ cm}; \quad l=\sqrt{\frac{0{,}1\cdot 100\cdot 10^3}{1\cdot 100}}=10 \text{ cm}.$$

Dacă alegem : $\delta=5d=0{,}05$ cm ; $t=3d=0{,}03$ cm ; $n=9$, atunci $h=0{,}963$; $L=0{,}37$ cm ; $D=1{,}063$ cm ; $S_R=L\times D=0{,}393$ cm².

14.1.2. REZISTOARE DIFUZATE

În circuitele integrate realizate pe substrat semiconductor, rezistoarele se construiesc într-un strat subțire din regiunea suprafeței, utilizînd metoda difuziei locale prin fereastra unei măști de formă dreptunghiulară sau de altă formă (zigzag). Lungimea deschiderii în mască este de ordinul a cîtorva zecimi de mm, iar lățimea ei este de ordinul a cîtorva zeci de μm.

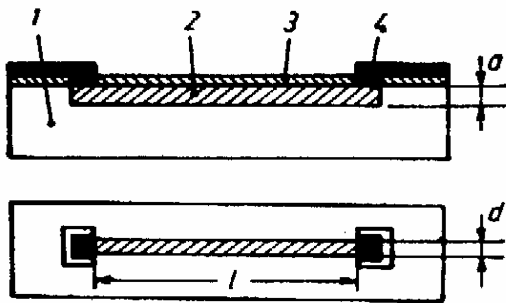


Fig. XIV.2. Reprezentarea schematică a rezistorului difuzat :

1 — substrat semiconductor de tip *n*; 2 — stratul rezistiv de semiconductor; 3 — peliculă de SiO_2 pentru protecția rezistorului; 4 — contacte electrice pentru conectarea rezistorului cu alte elemente ale circuitului.

Reprezentarea schematică a unui rezistor difuzat este arătată în figura XIV.2. Dacă substratul semiconductor este de tip *n*, atunci prin difuzie se creează în regiunea suprafeței o regiune de tip *p*. Joncțiunea $p-n$ astfel formată izolează rezistorul (ce urmează a fi construit în regiunea suprafeței semiconductorului). Stratul rezistiv de semiconductor este protejat printr-o peliculă subțire de SiO_2 obținută prin oxidarea Si. În această peliculă se fac apoi ferestre pentru scoaterea contactelor electrice de la rezistor sau pentru conectarea lui la alte elemente ale circuitului integrat. Grosimea stratului rezistiv, de obicei, nu depășește 1,5 – 2 μm. Din aceste motive, este utilă în calcule utilizarea rezistenței specifice de suprafață a stratului ρ_s, măsurată în Ω/□. Impuritățile difuzate, de regulă, au o distribuție neuniformă în adîncimea stratului rezistiv și ca urmare, se introduce *rezistența mediată a stratului rezistiv*, definită prin relația :

$$\bar{\rho}_s=\frac{\bar{\rho}_v}{a} \tag{XIV.11}$$

unde *a* este grosimea stratului rezistiv, iar $\bar{\rho}_v$ este rezistivitatea stratului, mediată pe volumul acestuia.

Întotdeauna, procesul de formare a straturilor rezistive în circuitele integrate are loc concomitent cu formarea altor elemente, de exemplu, a emitorului sau a bazei tranzistoarelor bipolare. Din aceste motive, există unele limitări în ce privește valoarea lui ρ_s, iar pentru obținerea unei valori necesare *R* a rezistorului se modifică numai raportul dintre lungimea și lățimea stratului rezistiv, conform relației:

$$R=\bar{\rho}_s\cdot\frac{l}{d}\cdot \tag{XIV.12}$$

Lățimea minimă a stratului rezistor este limitată de rezoluția aparatelor optice utilizate pentru obținerea circuitelor integrate și este de ordinul a

10—12 μm. Pentru exemplificare, să calculăm dimensiunile geometrice pentru rezistorul $R=8$ kΩ, cînd $\bar{\rho}_s=200$ Ω. Dacă se consideră $d=20$ μm, atunci lungimea rezistorului este :

$$l=d\cdot\frac{R}{\bar{\rho}_s}=20\cdot10^3\cdot\frac{8\cdot10^2}{200}=0{,}8 \text{ mm}.$$

În circuitele integrate pe bază de tranzistoare bipolare, rezistoarele sînt realizate în stratul epitaxial. O secţiune transversală într-un astfel de rezistor este arătată în figura XIV.3 *a*. Pe substratul *1* de Si cu conducţie de tip *p* se creşte epitaxial un strat de Si de tip *n* puternic dopat. După aceasta, se realizează o difuzie în stratul epitaxial printr-o mască care are forma rezistorului. Apoi se oxidează suprafaţa plachetei şi se fac ferestre în stratul de SiO_2 pentru scoaterea contactelor electrice ale rezistorului.

Un astfel de rezistor reprezintă un sistem destul de complicat al cărui circuit echivalent este prezentat în figura XIV.3 *b*. În afară de rezistenţa

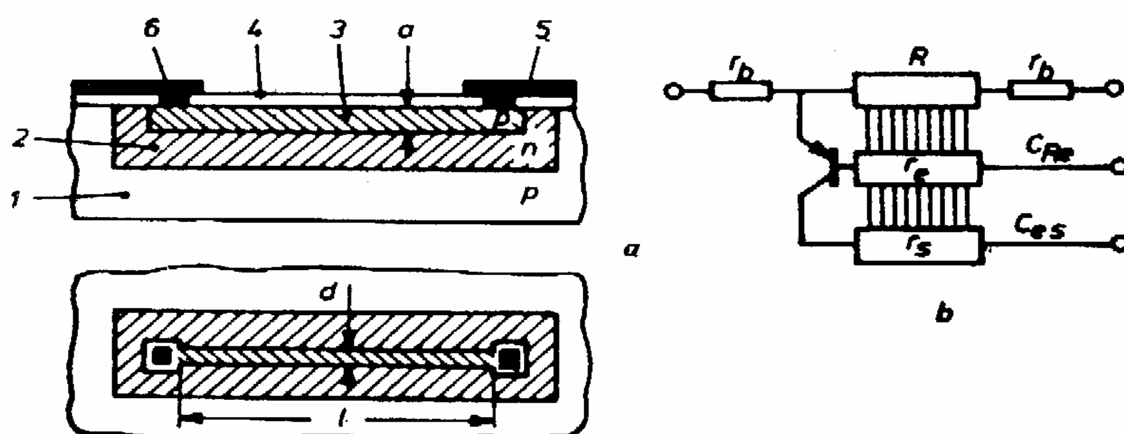


Fig. XIV.3. Schema rezistorului pe bază de structuri bipolare (*a*) şi circuitul echivalent (*b*) :

1 — substratul; *2* — strat epitaxial; *3* — stratul rezistiv; *4*, *5* — peliculă de SiO_2; *6* — contactele metalice ale rezistorului

serie R, sistemul mai conţine două rezistenţe serie r_b care reprezintă rezistenţele contactelor ohmice ale stratului rezistiv cu straturile metalice şi încă două rezistenţe r_e şi r_s care reprezintă rezistenţa distribuită a stratului epitaxial şi a substratului semiconductor.

Conducţia semiconductorului pe porţiunea dintre stratul rezistiv *3* şi substratul *1* (fig. XIV.3 *a*) schimbă de polaritate, si sistemul de straturi cu tipuri de conducţie care se succed formează un tranzistor $p-n-p$. Rezistenţele R, r_e şi r_s, împreună cu capacităţile joncţiunilor $p-n$, (C_{Re} şi C_{es}), formează un sistem RC distribuit pe grosimea plachetei de semiconductor. Ordinul de mărime al parametrilor din circuitul echivalent (fig. XIV.3 *b*) este următorul : $r_b\simeq1\div5$ Ω ; $r_e\simeq40\div100$ Ω ; $r_s\simeq4-10$ Ω ; $C_{Re}\simeq3\div15$ pF ; $C_{es}\simeq10\div20$ pF, iar coeficientul de amplificare în curent al tranzistorului parazit este $\beta\simeq0{,}5\div6$. Capacităţile distribuite C_{Re} şi C_{es} şuntează rezistoarele şi ca urmare, valorile efective ale rezistoarelor difuzate scad odată cu creşterea frecvenţei de lucru. Frecvenţa limită de lucru depinde de mulţi factori printre care şi de potenţialul la care se află stratul epitaxial. Tehnologiile actuale permit realizarea rezistoarelor pentru circuite integrate cu semiconductori care funcţionează normal la cîteva zeci de MHz.

Substratul circuitului integrat se află la potenţialul zero, iar potenţialul rezistorului, în funcţie de situaţia concretă, poate fi pozitiv sau negativ. În

primul caz, curentul de scurgere de la stratul rezistiv spre stratul epitaxial poate crește rapid odată cu potențialul. Pentru a reduce acest curent la minim, stratul epitaxial trebuie pus la un potențial pozitiv mai mare decît cel al rezistorului, iar pentru acest scop, stratul epitaxial este prevăzut cu un electrod special.

Pe calea difuziei impurităților acceptoare în Si de tip n se pot realiza straturi rezistive cu $\bar{\rho}_s$ de la 10 la 600 $\Omega/\square$. În cazul difuziei impurităților donoare, limita inferioară poate fi coborîtă pînă la $2\div3\ \Omega/\square$. Valorile nominale ale rezistoarelor care se realizează actualmente în circuitele integrate sînt cuprinse între 2 și 400 kΩ. Acest domeniu de rezistoare acoperă necesitățile pentru realizarea circuitelor integrate cu funcționalități prestabilite. Elementele rezistive în circuitele integrate cu semiconductori ocupă cam 25—40% din suprafața totală a substratului.

14.1.3. REZISTOARE PE BAZĂ DE JONCȚIUNI $p-n$

Elementele active în circuitele integrate se pot realiza cu o mare densitate pe unitatea de suprafață (pînă la 100/mm^2). În schimb, realizarea elementelor pasive întîmpină unele dificultăți care, în multe situații, pot fi depășite prin utilizarea elementelor active pe bază de structuri $p-n$.

Toate cazurile de utilizare a elementelor active ca elemente pasive pot fi grupate în două categorii. Prima categorie cuprinde elementele active care îndeplinesc rolul de condensatoare sau de rezistoare nereglabile. De exemplu, o structură $p-n-p$ sau $n-p-n$ poate prelua funcția unui rezistor de sarcină, iar o joncțiune $p-n$ polarizată invers poate avea rolul de capacitate într-un circuit. Calitativ, caracteristicile unor astfel de „elemente pasive" sînt sub nivelul elementelor pasive, dar dacă în circuit nu este necesară o stabilitate foarte mare a parametrilor, aceste structuri sînt foarte avantajoase din punct de vedere tehnologic.

În a doua categorie de elemente active utilizate ca elemente pasive în circuite intră elementele cu parametrii nominali de funcționare reglabili. Parametrii de calitate, în acest caz, de multe ori pot depăși pe cei ai elementelor pasive. De exemplu, un tranzistor MOS utilizat ca rezistor variabil, în multe situații depășește, din punct de vedere calitativ, parametrii de stabilitate ai unui rezistor difuzat sau pelicular.

Foarte des, în circuitele integrate se utilizează dependența capacității unei joncțiuni $p-n$ de tensiunea aplicată. Limitele între care poate varia capacitatea joncțiunii cu tensiunea de polarizare depind atît de tipul joncțiunii cît și de materialul semiconductor din care aceasta este realizată (de obicei, între limitele $5\div10$ pînă la $30\div40$ pf). Neajunsul major al utilizării elementelor active în calitate de elemente pasive constă în dependența nelineară a valorilor lui R și C de tensiunea de polarizare.

14.2. CONDENSATOARE

14.2.1. CONDENSATOARE PELICULARE

Din punct de vedere constructiv, condensatoarele peliculare sînt ușor de realizat în circuitele integrate. Problema importantă constă în alegerea materialului dielectric cu proprietăți corespunzătoare. Principalii parametri ai

dielectricilor care interesează în construcţia condensatoarelor peliculare sînt : constanta dielectrică, pierderile dielectrice, coeficientul termic al capacităţii (CTC), cîmpul electric critic la care are loc străpungerea dielectricului (E_D) şi nelinearitatea capacităţii. Cîteva caracteristici ale dielectricilor utilizaţi pentru construirea condensatoarelor peliculare sînt prezentate în tabelul XIV.2.

Tabelul XIV.2

Materialul	ε	Capacitatea specifică C_s, μF/cm²	CTC·10^6, K^{-1}	tg δ	E_D, kV/mm
SiO_2	4—6	0,003—0,05	100	0,01—0,02	10—100
TiO_2	40—60	0,1	300	0,02—0,05	—
Ta_2O_5	25	0,603—0,4	250	0,005—0,009	30—40
Al_2O_3	6—9	0,01—0,4	—	—	10—80
Sb_2S_3	18—21	0,1	—	—	2—10

Pentru ca condensatoarele să ocupe o suprafaţă cît mai mică, constanta dielectrică ε a materialului trebuie să fie cît mai mare, iar pierderile cît mai mici în domeniul frecvenţelor de lucru. Valorile tipice ale tangentei unghiului de pierderi se află între limitele 0,01 — 0,08.

Un condensator pelicular constă din două pelicule conductoare (metalice) separate printr-un strat de dielectric (fig. XIV.4). Alegerea materialului dielectric, pe lîngă parametrii fizici, mai este determinată şi de particularităţile proceselor tehnologice şi în special, de natura materialului din care se realizează plăcile condensatorului. De exemplu, la condensatoarele din Ta_2O_5, ambele plăci se realizează din straturi subţiri de Ta obţinute prin pulverizare catodică. Pe substratul de ceramică se depune stratul de Ta pe care se creşte un strat de Ta_2O_5 prin metoda oxidării anodice. Deoarece în procesul oxidării, grosimea stratului de Ta scade şi rezistivitatea ρ_s poate creşte, acesta se alege suficient de gros (> 500 nm). Printr-un al doilea proces de pulverizare catodică se depune peste stratul de Ta_2O_5, a doua placă a condensatorului. Deoarece constanta dielectrică a Ta_2O_5 este destul de mare (≃ 25), se pot obţine astfel condensatoare cu capacitatea specifică C_0=4 000 pF/mm² şi cu un coeficient de temperatură al capacităţii $\simeq 2 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$. Tensiunea de lucru a acestor capacităţi, de regulă, nu depăşeşte 10 ÷ 12 V. De multe ori, ca plăci pentru condensatoarele peliculare se utilizează straturile subţiri de Al, iar stratul de dielectric în acest caz este Al_2O_3 crescut pe pelicula de Al prin metoda oxidării anodice. Condensatoarele cu dielectric din Al_2O_3 funcţionează la tensiuni destul de mari (de ordinul a 60 V), dar capacitatea lor specifică este ceva mai mică (500 — 800 pF/mm²).

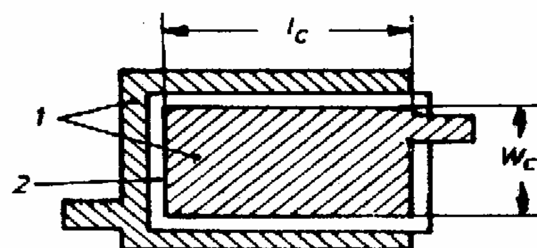


Fig. XIV.4. Condensator pelicular :
1 — plăcile condensatorului; 2 — stratul de dielectric

După alegerea materialului pentru construcţia condensatorului pelicular se pune problema determinării dimensiunilor lineare şi a grosimii stratului de

dielectric. Dacă S_c este suprafaţa activă a condensatorului, iar d_ε este grosimea stratului de dielectric, atunci formula obişnuită pentru capacitate,

$$C=\varepsilon_0\cdot\varepsilon_r\cdot\frac{S_c}{d_\varepsilon}, \quad \text{(XIV.13)}$$

rămîne valabilă cînd

$$l_c \gg d_\varepsilon;\ w_c \gg d_\varepsilon.$$

În aceste condiţii, efectele de margine se pot neglija, iar capacitatea specifică a condensatorului se poate exprima astfel :

$$C_0=\frac{C}{S_c}=\frac{\varepsilon_0\cdot\varepsilon_r}{d_\varepsilon}. \quad \text{(XIV.14)}$$

Grosimea necesară a stratului de dielectric se alege cunoscînd tensiunea de lucru a condensatorului şi cîmpul electric de străpungere E_D a dielectricului, care se poate exprima în funcţie de tensiunea de străpungere U_c a condensatorului, conform relaţiei :

$$E_D=(U_c/d_\varepsilon). \quad \text{(XIV.15)}$$

Condensatoarele peliculare se proiectează în aşa fel încît tensiunea U_f pentru condensator în regim de funcţionare să fie de $2\div3$ ori mai mică decît tensiunea de străpungere $U_c=d_\varepsilon\cdot E_D$, adică :

$$U_f=\frac{U_c}{\delta_c}. \quad \text{(XIV.16)}$$

unde $\delta_c=(2\div3)$. Din (XIV.15) şi (XIV.16) obţinem :

$$d_\varepsilon=\delta_c\cdot\frac{U_f}{E_D}. \quad \text{(XIV.17)}$$

Suprafaţa activă a condensatorului se obţine din (XIV.13) şi (XIV.14) :

$$S_c=\frac{C}{C_0}=l_c\cdot w_c.$$

Suprafaţa totală ocupată de condensator este ceva mai mare (fig. XIV.4).

Limitele superioare şi inferioare ale valorilor capacităţilor condensatoarelor peliculare sînt determinate de natura materialelor utilizate şi de procesele tehnologice utilizate pentru fabricarea lor şi de regulă, sînt cuprinse între 0 pF şi 0,25 μF.

14.2.2. CONDENSATOARE MONOLITICE

În construcţia circuitelor integrate monolitice, foarte des sînt utilizate condensatoarele cu o structură de tipul metal-dielectric-semiconductor (MOS) (fig. XIV.5). Pe substratul semiconductor de tip p se creşte epitaxial stratul *1* de tip n şi prin metoda difuziei locale se formează o regiune *2* de tip n^+, care reprezintă placa inferioară a condensatorului. În procesul difuziei se creşte şi un strat *3*, subţire, de SiO_2 la suprafaţă, peste care se depune o peliculă subţire *4* de Al şi care constituie a doua placă a condensatorului. În stratul de SiO_2 se face o fereastră pentru scoaterea conexiunii metalice *5* de la placa n^+ a condensatorului. Grosimea minimă a stratului de SiO_2 cu o structură stabilă este

în jur de 50 nm. Valorile aproximative ale capacităţilor specifice ale condensatoarelor MOS sînt cuprinse între 500 şi 800 pF/mm^2, iar coeficientul stabilităţii termice a capacităţii este cuprins în intervalul $(0{,}5-3)\cdot 10^{-4}\ K^{-1}$.

În funcţie de polaritatea tensiunii aplicate condensatorului MOS, concentraţia purtătorilor de sarcină din regiunea suprafeţei semiconductorului în contact cu SiO_2 poate creşte sau scădea. În cazul formării unui strat semiconductor îmbogăţit în purtători de sarcină, capacitatea condensatorului nu

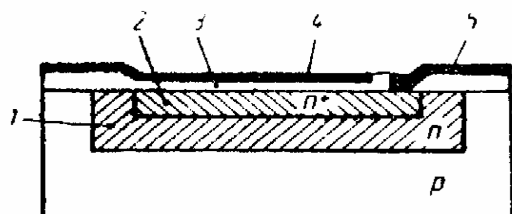


Fig. XIV.5. Condensator cu structură metal-dielectric-semiconductor :
1 — strat epitaxial; 2 — placa condensatorului de tip n^+ ; 3 — strat de dielectric (SiO_2) ; 4 — strat subţire de aluminiu; 5 — contact metalic pentru placa n^+ a condensatorului

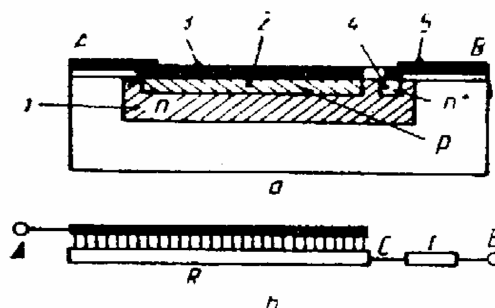


Fig. XIV.6. Construcţia (*a*) şi schema echivalentă (*b*) a condensatorului pe bază de joncţiune *p*—*n* :
1 — strat epitaxial; 2 — strat de tip *p* puternic dopat; 3 — electrod metalic; 4 — regiune puternic dopată de tip n^+; 5 — contact electric

se modifică odată cu modificarea tensiunii aplicate. Dacă se formează un strat de sărăcire, atunci, odată cu creşterea tensiunii aplicate, capacitatea condensatorului va scădea.

Foarte des în circuitele integrate sînt utilizate capacităţile date de joncţiunile $p-n$ formate între stratul epitaxial *1* şi stratul difuzat local *2*. O variantă posibilă de construcţie a acestor capacităţi este arătată în figura XIV.6, unde este prezentat şi circuitul echivalent al unui astfel de condensator. Stratul semiconductor de tip *p* puternic dopat şi cu un strat metalic depus pe el formează placa de sus a condensatorului, iar stratul epitaxial de tip *n* formează placa rezistivă a condensatorului. Între aceste plăci se formează capacitatea *C* distribuită. Rezistenţa *r* (fig. XIV.6 *b*) este echivalentă cu rezistenţa contactului ohmic între stratul epitaxial *1* şi stratul metalic *5* care conectează condensatorul la alte elemente ale circuitului. Dacă se neglijează influenţa substratului, atunci rezistenţa totală între terminalele condensatorului, *3* şi *5*, este dată de

$$Z=\sqrt{\frac{R}{i\omega C}}\,\mathrm{cth}\,\sqrt{i\omega C}+r \qquad \text{(XIV.18)}$$

unde *R* este rezistenţa distribuită a stratului epitaxial. Descompunînd $\mathrm{cth}\,\sqrt{i\omega C}$ în serie şi reţinînd numai primii doi termeni, obţinem :

$$Z\simeq \frac{R}{3}+\frac{1}{i\omega C}+r. \qquad \text{(XIV.19)}$$

Din (XIV.19) rezultă că în serie cu capacitatea *C* este inclusă o rezistenţă, $[(R/3)+r]$, care alterează frecvenţa maximă de lucru a condensatorului.

Capacitatea condensatorului depinde de mărimea şi polaritatea tensiunii aplicate joncţiunii $p-n$. Pentru micşorarea capacităţii parazite dintre stratul epitaxial şi substratul semiconductor care formează o joncţiune $p-n$, este necesar ca aceasta să fie polarizată invers.

14.3. STRUCTURI RC CU PARAMETRI DISTRIBUIŢI

14.3.1. STRUCTURI RC PELICULARE

Folosind diferite combinaţii de straturi metalice şi dielectrice se pot realiza multe tipuri de structuri *RC* cu parametri distribuiţi. Din punct de vedere constructiv, structurile *RC* se deosebesc de condensatoarele peliculare prin faptul că una din plăcile condensatorului este prevăzută cu două terminale electrice şi este realizată dintr-un material cu rezistivitate mare. În figura XIV.7 sînt prezentate trei tipuri constructive de structuri *RC* cu parametri distribuiţi. Ne vom opri mai în amănunt asupra structurii *RC* de formă dreptunghiulară din figura XIV.7 *a*.

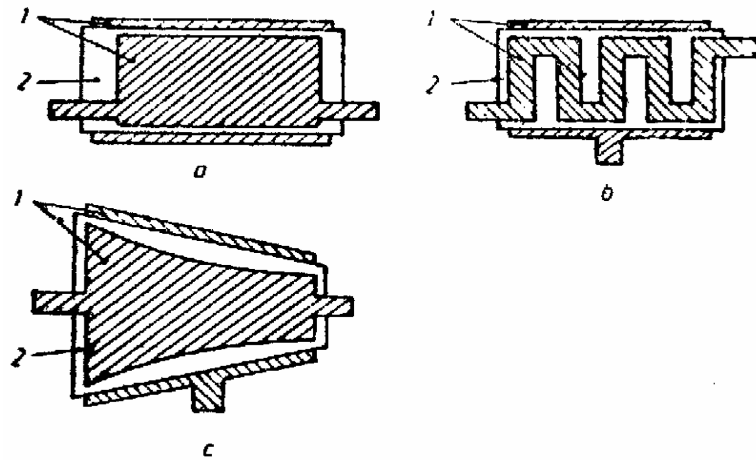


Fig. XIV.7. Diferite tipuri constructive de structuri RC cu parametri distribuiţi:
a — structură RC de formă dreptunghiulară; *b* — structură RC în formă de zigzag; *c* — structură RC cu peliculă rezistivă exponenţială (*1* — strat metalic; *2* — strat de dielectric)

Caracteristicile structurilor *RC* cu parametri distribuiţi se deosebesc de cele ale circuitelor *RC* obişnuite. Acest lucru se poate observa din analiza funcţionării lor în curent variabil, de frecvenţă ω. Analiza circuitelor *RC* cu parametri distribuiţi se face prin analogie cu liniile de transmisie. Dacă *R* şi *C* sînt rezistenţa stratului şi respectiv, capacitatea raportată la unitatea de lungime, atunci tensiunea *U* şi curentul *j* în vecinătatea oricărui punct al structurii *RC* sînt date de ecuaţiile:

$$\frac{du}{dx}=-R_j; \quad \frac{dj}{dx}-=i\omega CU. \tag{XIV.20}$$

Din aceste ecuaţii obţinem imediat:

$$\frac{d^2u}{dx^2}=i\omega RCU=\alpha^2U, \tag{XIV.21}$$

unde

$$\alpha^2=i\omega RC. \tag{XIV.22}$$

Rezolvînd ecuaţia (XIV.21), se obţine:

$$U=A\exp(\alpha x)+B\exp(-\alpha x), \tag{XIV.23}$$

$$j=\frac{1}{Z_0}[-A\exp(\alpha x)+B\exp(-\alpha x)],$$

unde

$$Z_0 = \sqrt{\frac{R}{\mathrm{i}\omega C}}. \qquad \text{(XIV.24)}$$

Aşa cum se observă din figura XIV.8 au loc următoarele relaţii :

$$j(0) = I_1; \quad j(l) = -I_2; \qquad \text{(XIV.25)}$$
$$U(0) = U_1; \quad U(l) = U_2.$$

Prin urmare :

$$U_1 = A + B; \quad I_1 = \frac{1}{Z_0}(-A + B);$$
$$U_2 = A \exp(\alpha l) + B \exp(-\alpha l);$$
$$I_2 = \frac{-1}{Z_0}[-A \exp(\alpha l) + B \exp(-\alpha l)]. \qquad \text{(XIV.26)}$$

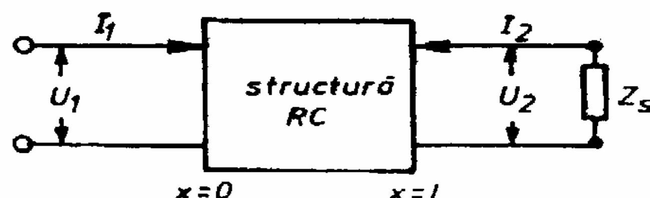


Fig. XIV.8. Reprezentarea unei structuri RC cu parametri distribuiţi ca un cvadrupol.

Din (XIV.26), după o serie de operaţii algebrice obţinem :

$$U_1 = Z_0\left(\operatorname{cth} \alpha l \cdot I_1 + \frac{1}{\operatorname{sh} \alpha l} \cdot I_2\right); \quad I_1 = \frac{1}{Z_0}\left(\operatorname{cth} \alpha l \cdot U_1 - \frac{1}{\operatorname{sh} \alpha l} \cdot U_2\right) \qquad \text{(XIV.27)}$$

$$U_2 = Z_0\left(\frac{1}{\operatorname{sh} \alpha l} \cdot I_1 + \operatorname{cth} \alpha l \cdot I_2\right); \quad I_2 = \frac{1}{Z_0}\left(-\frac{1}{\operatorname{sh} \alpha l} \cdot U_1 + \operatorname{cth} \alpha l \cdot U_2\right).$$

Dacă la ieşirea cvadrupolului format de structura *RC* avem sarcina Z_s, atunci :

$$U_2 = -Z_s I_2 \qquad \text{(XIV.28)}$$

şi deci, din (XIV.27) obţinem :

$$I_2 = \frac{-I_1}{\operatorname{ch} \alpha l + Z_s \cdot \frac{\alpha}{R} \operatorname{sh} \alpha l};$$

$$U_s = \frac{Z_s}{\operatorname{sh} \alpha l} \cdot \frac{I_1}{\operatorname{cth} \alpha l + \frac{\alpha}{R} \cdot Z_s}; \quad U_1 = \frac{R}{\alpha} \cdot \frac{1 + Z_s \cdot \frac{\alpha}{R} \operatorname{cth} \alpha l}{\operatorname{cth} \alpha l + Z_s \cdot \frac{\alpha}{R}}. \qquad \text{(XIV.29)}$$

Un parametru important al structurii *RC* este *coeficientul de transmisie al tensiunii*, care se defineşte prin relaţia :

$$k = \frac{U_2}{U_1} = \frac{1}{\operatorname{ch} \alpha l + \frac{R}{Z_s} \cdot \frac{\operatorname{sh} \alpha l}{\alpha}}. \qquad \text{(XIV.30)}$$

Dacă $Z_s \gg R$, atunci :

$$k \simeq \frac{1}{\operatorname{ch} \alpha l} = \frac{1}{\operatorname{ch} \theta}, \qquad \text{(XIV.31)}$$

unde $\theta = \alpha l$ şi $\theta = \alpha$, pentru $l = 1$.

Modulul coeficientului de transmisie descreşte monoton de la $k=1$ la $k=0$. Prin urmare, structura *RC* analizată are o caracteristică în frecvenţă

specifică unui filtru de joasă frecvență. Dacă $l=1$, atunci $\alpha=\theta$ și relațiile (XIV.27) se pot scrie mai condensat :

$$\hat{U}=\hat{Z}\cdot\hat{I}\,;\quad \hat{I}=\hat{Y}\cdot\hat{U} \tag{XIV.32}$$

unde

$$\hat{U}=\begin{pmatrix}U_1\\ \\ U_2\end{pmatrix};\quad \hat{Z}=\frac{R}{\theta}\begin{pmatrix}\mathrm{cth}\,\theta & \frac{1}{\mathrm{sh}\,\theta}\\ \frac{1}{\mathrm{sh}\,\theta} & \mathrm{cth}\,\theta\end{pmatrix};\quad \hat{Y}=\frac{\theta}{R}\begin{pmatrix}\mathrm{cth}\,\theta & -\frac{1}{\mathrm{sh}\,\theta}\\ -\frac{1}{\mathrm{sh}\,\theta} & \mathrm{cth}\,\theta\end{pmatrix}. \tag{XIV.33}$$

În tabelul XIV.3 sînt sistematizate rezultatele calculelor efectuate mai sus și sînt date rezultatele pentru alte două cazuri de conectare a structurilor *RC* cu parametri distribuiți.

Tabelul XIV.3

Nr.	Tipul conexiunii	$\hat{Z}$	$\hat{Y}$	$\hat{K}$
1		$\frac{R}{\theta}\begin{pmatrix}\mathrm{cth}\,\theta & \frac{1}{\mathrm{sh}\,\theta}\\ \frac{1}{\mathrm{sh}\,\theta} & \mathrm{cth}\,\theta\end{pmatrix}$	$\frac{\theta}{R}\begin{pmatrix}\frac{1}{\mathrm{th}\,\theta} & -\frac{1}{\mathrm{sh}\,\theta}\\ -\frac{1}{\mathrm{sh}\,\theta} & \frac{1}{\mathrm{th}\,\theta}\end{pmatrix}$	$\frac{1}{\mathrm{ch}\,\theta+\frac{R}{Z_s}\cdot\frac{\mathrm{sh}\,\theta}{\theta}}$
2		$\frac{R}{\theta}\begin{pmatrix}2\mathrm{th}\frac{\theta}{2} & \mathrm{th}\frac{\theta}{2}\\ \mathrm{th}\frac{\theta}{2} & \frac{1}{\mathrm{th}\frac{\theta}{2}}\end{pmatrix}$	$\frac{\theta}{R}\begin{pmatrix}\frac{1}{\mathrm{th}\,\theta} & -\mathrm{th}\frac{\theta}{2}\\ -\mathrm{th}\frac{\theta}{2} & 2\mathrm{th}\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}$	$\frac{\theta\,\mathrm{th}\frac{\theta}{2}}{2\theta\,\mathrm{th}\frac{\theta}{2}+\frac{R}{Z_s}}$
3		$\frac{R}{\theta}\begin{pmatrix}\frac{1}{\mathrm{th}\,\theta} & \mathrm{th}\frac{\theta}{2}\\ \mathrm{th}\frac{\theta}{2} & 2\,\mathrm{th}\frac{\theta}{2}\end{pmatrix}$	$\frac{\theta}{R}\begin{pmatrix}2\,\mathrm{th}\frac{\theta}{2} & -\mathrm{th}\frac{\theta}{2}\\ -\mathrm{th}\frac{\theta}{2} & \frac{1}{\mathrm{th}\,\theta}\end{pmatrix}$	$\frac{\mathrm{ch}\,\theta-1}{\mathrm{ch}\,\theta+\frac{R}{Z_s}\cdot\frac{\mathrm{sh}\,\theta}{\theta}}$

Structurile *RC* peliculare cu parametri distribuiți prezintă unele avantaje față de circuitele *RC* obișnuite. Într-adevăr, după o serie de operații algebrice, dependențele amplitudinii și fazei coeficientului de transmisie (XIV.31) se pot exprima prin relațiile :

$$A(\omega)=\frac{2}{\sqrt{\mathrm{ch}^2\sqrt{\frac{\omega RC}{2}}+\sin^2\sqrt{\frac{\omega RC}{2}}}}, \tag{XIV.34}$$

$$\varphi(\omega)=-\,\mathrm{arc\,ctg}\left(\mathrm{th}\sqrt{\frac{\omega RC}{2}}\,\mathrm{tg}\sqrt{\frac{\omega RC}{2}}\right). \tag{XIV.35}$$

Pentru frecvenţe joase şi respectiv înalte, relaţiile de mai sus se pot aproxima prin formulele :

$$A(\omega) = \begin{cases} 1, \text{ pentru } \omega \ll (1/RC); \\ 2\exp\left(-\sqrt{\dfrac{\omega RC}{2}}\right), \text{ pentru } \omega \gg \dfrac{1}{RC}. \end{cases} \quad \text{(XIV.36)}$$

$$\varphi(\omega) = \begin{cases} \operatorname{th}\sqrt{\dfrac{\omega RC}{2}}\operatorname{tg}\sqrt{\dfrac{\omega RC}{2}}, \text{ pentru } \omega \ll \dfrac{1}{RC}; \\ -\sqrt{\dfrac{\omega RC}{2}}, \text{ pentru } \omega \gg (1/RC). \end{cases} \quad \text{(XIV.37)}$$

În figura XIV.9 se poate urmări dependenţa amplitudinii şi fazei coeficientului de transmisie în funcţie de frecvenţa de lucru pentru un circuit RC cu parametri distribuiţi montat ca circuitul 1 din tabelul XIV.3. Remarcăm faptul că amplitudinea şi faza scad pe măsura creşterii frecvenţei cu o viteză crescătoare. Un astfel de circuit poate fi utilizat ca filtru de frecvenţe joase. În acest caz, caracteristica amplitudinii este mai bună decît în cazul circuitelor RC cu elemente discrete. Pentru aceeaşi atenuare a semnalului ca în cazul circuitelor RC obişnuite, structurile RC cu parametri distribuiţi pot realiza o defazare a semnalului la ieşire mult mai mare. Aşa cum se poate observa din figura XIV.9, pentru $\omega RC=20$, tensiunea la ieşire este defazată cu -180 grade faţă de tensiunea de intrare. Acest lucru este specific numai pentru circuitele RC cu parametri distribuiţi. O tratare mai completă a circuitelor RC peliculare cu parametri distribuiţi se poate găsi în [1—4].

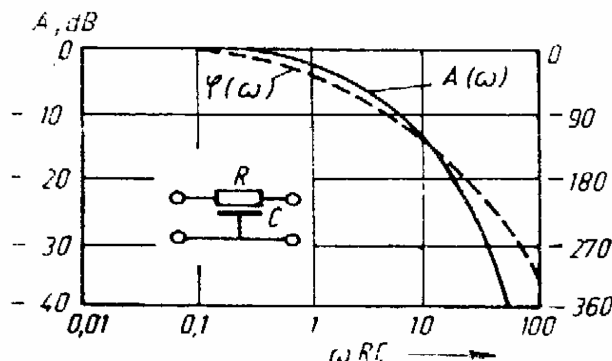


Fig. XIV.9. Dependenţa amplitudinii şi fazei coeficientului de transmisie în funcţie de frecvenţă pentru circuitul RC cu parametri distribuiţi

14.3.2. STRUCTURI RC MONOLITICE

În circuitele integrate moderne sînt larg utilizate structurile RC formate dintr-un strat rezistiv de semiconductor şi capacitatea stratului de baraj a unei joncţiuni $p-n$ polarizate invers (fig. XIV.10). Curentul constant I_0 care curge în stratul rezistiv paralel cu joncţiunea $p-n$ dă naştere unei căderi de tensiune pe direcţia stratului, $\Delta U\ (x)$, care se sumează cu tensiunea de polarizare inversă, $U_i = U_{01} - U_{02}$. Datorită tensiunii $\Delta U\ (x)$, grosimea stratului de baraj a joncţiunii $p-n$ se modifică pe direcţia x şi deci, şi parametrii structurii RC. Din aceste motive, astfel de structuri RC mai sînt numite şi structuri RC *neuniforme*.

În cazul semnalelor mici (tensiunea semnalului mult mai mică decît tensiunea de polarizare inversă a joncţiunii), structura RC astfel formată poate fi analizată ca un element pasiv de circuit integrat. Parametrii electrici ai acestui element se stabilesc modificînd tensiunea de polarizare inversă U_i şi căderea de tensiune $\Delta U\ (x)$ care depinde de mărimea curentului I_0. Acest tip de structuri RC sînt des utilizate în circuitele integrate, ca element de bază pentru realizarea filtrelor de înaltă şi joasă frecvenţă.

La semnale mari (tensiunea semnalului şi tensiunea de polarizare inversă sînt comparabile), structurile RC de acest tip pot fi analizate ca elemente active. În acest caz, tensiunea şi curentul semnalului modifică parametrii structurii RC pe direcţia joncţiunii şi deci şi parametrii electrici globali ai structurii RC. În funcţie de modul cum se conectează structura RC în circuit, cît şi în funcţie de regimul de funcţionare, un astfel de element poate îndeplini concomitent cîteva funcţii (amplificare, selectare, limitare etc.).

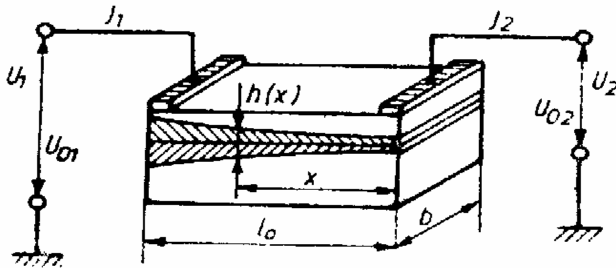


Fig. XIV.10. Structură RC cu joncţiune $p—n$ polarizată invers

Calcularea parametrilor electrici ai unei astfel de structuri este mult mai dificilă decît în cazul structurilor RC peliculare. În acest sens, să presupunem că avem un model unidimensional de structură RC monolitică, ca în figura XIV.10, unde rezistivitatea substratului este mult mai mică decît rezistivitatea stratului superior, iar lungimea ei este mult mai mare decît lăţimea ($l_0 \gg b$). Pentru semnale sinusoidale mici, curentul şi tensiunea în orice secţiune transversală a structurii de grosime dx se pot găsi rezolvînd ecuaţiile diferenţiale de ordinul întîi cu coeficienţi variabili :

$$\frac{dU}{dx} = -j \cdot Z(x, U_{01}, U_{02}); \quad \frac{dj}{dx} = -Y(x, U_{01}, U_{02}) \cdot U. \qquad \text{(XIV.38)}$$

Admitanţa $Y(x, U_{01}, U_{02})$ şi impedanţa $Z(x, U_{01}, U_{02})$, în unele cazuri practice, se pot exprima prin nişte relaţii simple în funcţie de parametrii structurii sau de tensiunea de polarizare. De exemplu, dacă stratul rezistiv al structurii are o rezistenţă distribuită uniform pe direcţia x, iar capacitatea joncţiunii este fără pierderi şi distribuită după o lege de forma :

$$C = \frac{C_0(l_0, U_{01})}{(\alpha+\beta x)^{1/n}}, \qquad \text{(XIV.39)}$$

atunci putem scrie :

$$Z(x, U_{01}, U_{02}) = \frac{R}{l_0} = R_1,$$

$$Y(x, U_{01}, U_{02}) = i\omega\, C(x, U_{01}, U_{02}) = i\omega \frac{C_0(l_0, U_{01})}{(\alpha+\beta x)^{1/n}}, \qquad \text{(XIV.40)}$$

unde $C_0(l_0, U_{01})$ este capacitatea joncţiunii în secţiunea $x=l_0$, α şi β sînt parametrii de neomogenitate ai structurii RC, iar n depinde de legea distribuţiei impurităţilor în joncţiunea $p-n$ ($n=2$, pentru o joncţiune abruptă şi $n=3$, pentru o joncţiune difuzată). Introducînd (XIV.40) în (XIV.38) obţinem :

$$\frac{dU}{dx} = -jR_1; \quad \frac{dj}{dx} = -i\omega \frac{C_0(l_0, U_{01})}{(\alpha+\beta x)^{1/n}}. \qquad \text{(XIV.41)}$$

Ecuaţiile (XIV.41) se pot rezolva prin metoda aproximaţiilor succesive, luînd ca primă aproximaţie condiţiile la limită pentru $x=0$:

$$j_0(x) = j_2, \; U_0(l_0) = U_1, \; U_0(x) = U_2. \qquad \text{(XIV.42)}$$

Soluţiile ecuaţiilor (XIV.41) pot fi găsite, de exemplu, în [13].

Utilizarea structurilor cu parametri distribuiţi în construcţia circuitelor integrate duce nu numai la realizarea de circuite cu funcţii noi, ci şi la simplificarea schemelor cunoscute şi realizate cu elemente discrete. De exemplu, utilizarea structurii RC, reprezentată schematic în figura XIV.11, ca defazor în schema unui generator de semnale, în comparaţie cu un circuit RC obişnuit

care conține șase elemente discrete, pe lîngă faptul că este mult mai simplă, atenuarea semnalului este mai mică (de exemplu, 21 dB la o structură RC-monolit și 20 dB la o structură RC cu elemente discrete), iar frecvența semnalului se poate regla modificînd tensiunea de polarizare inversă a joncțiunii $p-n$. Posibilitatea de a comanda electric caracteristicile structurilor RC monolitice este o particularitate specifică structurilor cu joncțiuni $p-n$ utilizate în circuitele integrate.

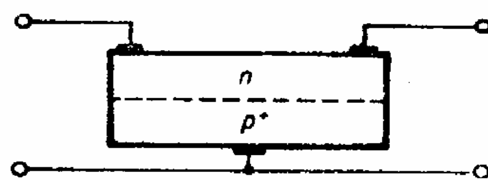


Fig. XIV.11. Schema și conectarea unei structuri RC monolit, utilizată ca defazor în circuitul unui generator de semnale

În încheierea acestui paragraf, mai remarcăm faptul că structurile RC monolitice pot fi concepute într-o largă varietate (de exemplu, cu o construcție de tipul unui tranzistor bipolar) și pot îndeplini funcții destul de complexe în circuitele integrate.

14.4. ELEMENTE INDUCTIVE ÎN CIRCUITELE INTEGRATE

Realizarea elementelor inductive în circuitele integrate peliculare prezintă o serie de dificultăți. Dacă în cazul rezistoarelor, condensatoarelor sau tranzistoarelor, volumul avea un rol secundar, atunci în cazul elementelor inductive, volumul ocupat de acestea joacă un rol important, deoarece inducția apare în urma formării cîmpului magnetic în volum.

Utilizarea materialelor magnetice dă posibilitatea reducerii volumului necesar pentru construirea elementelor inductive. Acest procedeu prezintă dificultăți, deoarece sînt greu de reprodus proprietățile materialelor magnetice masive la straturile subțiri. Din aceste motive, elementele inductive în circuitele integrate peliculare se realizează în principal sub formă de spirală plană, prin depunerea unui strat metalic cu ajutorul unei măști corespunzătoare. Inductanța unui astfel de element se poate calcula cu ajutorul formulei :

$$L=\left(\frac{k}{d_L}\right)^2 D_1^3 \tag{XIV.43}$$

unde d_L este pasul spiralei, D_1 și D_2 sînt diametrele interioare și exterioare ale spiralei, iar k este un coeficient care depinde de raportul D_2/D_1.

Uneori, în circuitele integrate peliculare se utilizează bobine toroidale miniaturizate cu miez de ferită. Realizarea elementelor inductive în circuitele integrate prin procedee analoage cu cele utilizate pentru obținerea inductanțelor clasice, evident, întîmpină dificultăți serioase. De aici rezultă că se impune găsirea unor noi soluții pentru a înlocui funcțiile îndeplinite de elementele inductive prin structuri pe bază de joncțiuni $p-n$ cu funcții similare. În acest sens este larg utilizată metoda care are la bază utilizarea reacției interne inverse și care, în principiu, are loc în toate dispozitivele cu semiconductori pe bază de joncțiuni $p-n$. Așa cum vom vedea în continuare, în cîteva tipuri de dispozitive semiconductoare, reacția inversă poate determina o rezistență inductivă. Este clar că procesele fizice în astfel de elemente inductive diferă de cele care au loc în bobinele de inducție obișnuite. Cu toate acestea, ele se comportă în mod analog sub acțiunea unui semnal variabil. Pînă acum, sînt studiate multe tipuri de elemente inductive pe bază de semiconductori a căror inductanță echivalentă poate varia de la cîțiva μH pînă la un H.

În continuare, vom analiza cîteva tipuri de elemente inductive pe bază de structuri semiconductoare. Remarcăm încă de la început că o perspectivă deosebită în acest sens o au dispozitivele semiconductoare cu rezistență diferențială negativă, de exemplu, tiristorul. Aceste dispozitive prezintă o serie de

avantaje faţă de alte tipuri. Se pot realiza cu ajutorul lor inductanţe care să acopere tot necesarul de valori, iar valorile necesare ale inductanţelor se pot obţine fie din parametrii constructivi, fie din alegerea regimului de lucru în curent constant. Prin urmare, acest tip de elemente inductive poate fi comandat electric. Pe lîngă faptul că aceste elemente sînt simple din punct de vedere constructiv, datorită reacţiei inverse pozitive pe care o au, în afară de funcţia de element inductiv, mai pot îndeplini şi alte funcţii, de exemplu, funcţia de amplificare a semnalului.

14.4.1. DIODA INDUCTIVĂ

Cel mai simplu dispozitiv cu semiconductori care prezintă o rezistenţă inductivă este o joncţiune $p-n$ lungă, polarizată direct (fig. XIV.12). Dacă pe o astfel de structură se aplică tensiunea U, atunci din regiunea p^+ vor fi injectate goluri în baza de lungime d. În felul acesta, conductivitatea bazei va fi modulată, iar acest fenomen determină proprietăţile inductive ale diodelor lungi. Existenţa cîmpului electric în baza structurii şi injecţia purtătorilor de sarcină constituie condiţiile fundamentale de apariţie a fenomenului inductiv.

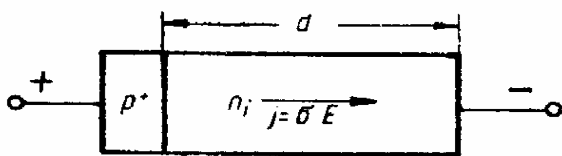


Fig. XIV.12. Reprezentarea schematică a unei diode lungi

Caracterul inductiv al rezistenţei diodelor lungi polarizate direct se poate explicita analizînd procesele tranzitorii care au loc în urma conectării dispozitivului la un generator de semnale dreptunghiulare. O parte din tensiunea aplicată U_{p^+-n} cade pe regiunea p^+-n, iar o altă parte, U_b, pe baza diodei. Tensiunea de pe joncţiunea p^+-n determină injecţia purtătorilor de sarcină, iar tensiunea U_b determină apariţia cîmpului electric E în baza structurii şi deci curentul de conducţie va fi :

$$I=\sigma E.$$

Conductivitatea bazei σ, datorită injecţiei şi driftului purtătorilor de sarcină se va modifica în timp. Fie σ_i conductivitatea bazei înainte de aplicarea tensiunii şi σ_1 după ce are loc fenomenul de injecţie. Conducţia electrică a bazei creşte treptat, deoarece purtătorii de sarcină injectaţi difuzează cu o viteză finită. Timpul Δt în care creşte conducţia electrică este aproximativ egal cu timpul de trecere a purtătorilor de sarcină prin baza structurii şi este dat de relaţia :

$$\Delta t=\frac{d^2}{2D_a} \qquad \text{(XIV.44)}$$

unde D_a este coeficientul de difuzie ambipolară. Această relaţie este adevărată atîta timp cît lungimea bazei este mai mică decît lungimea de difuzie ambipolară ($d < L_a$). Noi putem defini inductanţa cu ajutorul relaţiei :

$$U=L\cdot\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}t}, \qquad \text{(XIV.45)}$$

care pune în evidenţă faptul că aplicarea tensiunii U determină variaţia în timp a curentului ($\mathrm{d}j/\mathrm{d}t$) cu coeficientul de proporţionalitate L, care se numeşte *inductanţă*. Formal, această relaţie poate fi utilizată pentru determinarea inductanţei echivalente a unei joncţiuni $p-n$ lungi care, aşa cum este uşor de remarcat, reprezintă doar un analog al inductanţei clasice. Notînd cu U_b căderea de tensiune pe baza diodei, curentul din baza structurii, înainte şi după injecţie, se poate scrie astfel :

$$I_i=a\sigma_i U_b, \quad I_1=a\sigma_1 U_b \qquad \text{(XIV.46)}$$

unde a este un factor geometric. Din (XIV.46) şi (XIV.44) avem :

$$\frac{dI}{dt} \simeq \frac{\Delta I}{\Delta t} = \frac{I_1 - I_i}{\Delta t} = \frac{2D_p a (\sigma_1 - \sigma_i) U_b}{d^2}. \qquad \text{(XIV.47)}$$

La tensiune de polarizare mai mare, cînd

$$\sigma_1 = f(U)\, \sigma_i \gg \sigma_i,$$

din (XIV.47) şi (XIV.45) obţinem imediat :

$$L \simeq \frac{d^2}{2D_p \sigma_i a f(U)}, \qquad \text{(XIV.48)}$$

unde

$$f(U) = \frac{\exp(qU/kT) - 1}{(qU/kT)}. \qquad \text{(XIV.49)}$$

Odată cu creşterea tensiunii de polarizare directă, aşa cum putem remarca din (XIV.48) şi (XIV.49), inductanţa joncţiunii scade rapid. Analiza prezentată mai sus pentru dioda inductivă este foarte sumară, dar subliniază principalele aspecte calitative ale funcţionării acestui element inductiv.

Pentru apariţia efectului inductiv în joncţiunea $p-n$ este necesar ca tensiunea de polarizare directă să se distribuie între joncţiune şi bază. Dacă toată tensiunea este preluată numai de bază, atunci aceasta va prezenta o rezistenţă activă. În cazul cînd toată tensiunea cade numai pe joncţiunea $p-n$, tot curentul prin joncţiune va fi un curent de difuzie şi nu sînt motive ca să aibă loc o creştere a curentului în comparaţie cu valoarea iniţială. Acum va avea loc o scădere a curentului datorită acţiunii capacităţii de difuzie a joncţiunii.

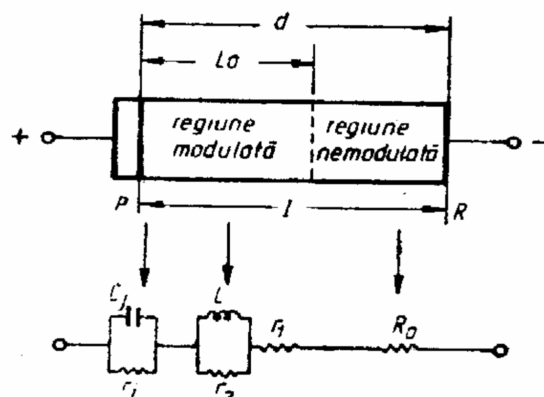


Fig. XIV.13. Modelul simplificat şi circuitul echivalent al unei diode inductive polarizate direct

O analiză matematică riguroasă [14] conduce la un circuit echivalent al diodei inductive, arătat în figura XIV.13, unde C_j este capacitatea de difuzie a joncţiunii, iar r_j este rezistenţa diferenţială. Inductanţa L este şuntată de rezistenţa r_2 şi apoi înseriată cu rezistenţa r_1 a regiunii bazei cu conducţie modulată şi rezistenţa R_0 a regiunii cu conducţie nemodulată. Este uşor de remarcat că toţi parametrii din schema echivalentă a diodei inductive pot fi dependenţi atît de frecvenţa de lucru a semnalului, cît şi de regimul de polarizare directă. Capacitatea de difuzie a joncţiunii $p-i$ se poate exprima prin relaţia :

$$C_j = \frac{\tau q}{kT}(I_s + I) \qquad \text{(XIV.50)}$$

unde τ este timpul de viaţă al purtătorilor de sarcină injectaţi ($\tau_n = \tau_p = \tau$), iar I_s este curentul de saturaţie la polarizare inversă. Din (XIV.46) observăm că odată cu creşterea curentului, inductanţa diodei scade, iar capacitatea de difuzie, conform relaţiei (XIV.50), creşte. În plus, odată cu creşterea curentului, rezistenţa diferenţială a joncţiunii $p-i$ care şuntează capacitatea de difuzie scade foarte rapid. Prin urmare, analiza parametrilor circuitului echivalent al diodei inductive în funcţie de regimul de lucru în curent continuu ne duce la concluzia că la curenţi de polarizare directă mici, rezistenţa totală a diodei are un caracter capacitiv, în timp ce la curenţi mai mari, are un caracter inductiv.

Din curbele prezentate în figura XIV.14 se observă că pentru curentul $I=I_1$, rezistenţa reactivă a diodei schimbă de semn. De aici rezultă că procesul tranzitoriu al tensiunii îşi schimbă caracterul în funcţie de curentul continuu care trece prin dispozitiv. Dacă $I=I_1$, atunci procesul tranzitoriu al tensiunii pe diodă are un caracter oscilant; pentru $I < I_1$, are un caracter capacitiv, iar pentru $I > I_1$, are un caracter inductiv (fig. XIV.15).

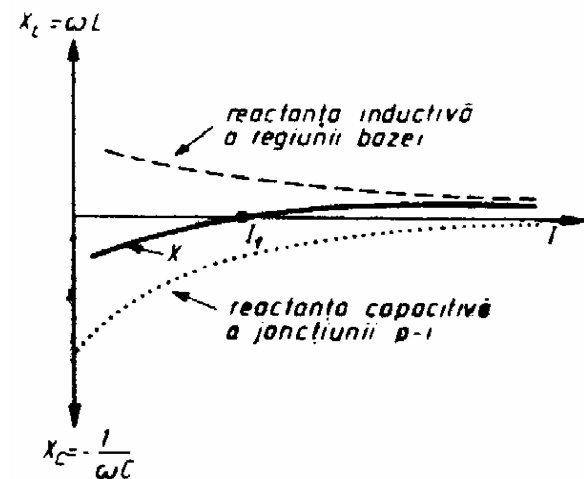


Fig. XIV.14. Dependenţa rezistenţei reactive a diodei inductive în funcţie de curentul de polarizare directă la o frecvenţă fixă, mai mică decît frecvenţa de tăiere

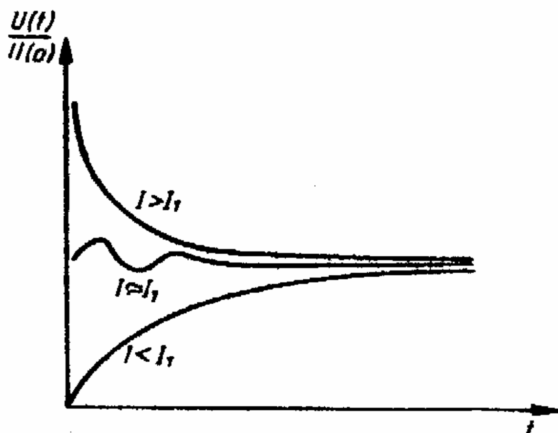


Fig. XIV 15. Procesul tranzitoriu al tensiunii pe diodă inductivă la diferite regiuni de funcţionare în curent continuu

Analiza parametrilor L şi C din circuitul echivalent al diodei inductive în funcţie de frecvenţa semnalului, duce la o dependenţă destul de complicată a rezistenţei totale în funcţie de frecvenţă. Aşa cum se arată în [14], maximul reactanţei inductive se atinge cînd inversul frecvenţei ciclice ω este egal cu timpul de tranzit prin difuzie al purtătorilor de sarcină de la contactul injector (joncţiunea $p-i$) pînă la contactul ohmic (contactul R cu viteza de recombinare infinită), adică

$$\frac{1}{\omega} = \frac{d^2}{2D_*}. \qquad \text{(XIV.51)}$$

Factorul de calitate Q al diodei inductive, de asemenea, depinde de frecvenţă şi aşa cum se arată în [14], nu poate fi mai mare decît unitatea, deoarece în baza diodei au loc pierderi ohmice. De fapt, acesta este unul din motivele serioase care limitează utilizarea proprietăţilor inductive ale diodelor în circuitele integrate. Construcţia, de exemplu, a unui amplificator de bandă largă necesită elemente inductive cu $Q \gtrsim 5$.

Încă un neajuns al acestor dispozitive constă în faptul că proprietăţile inductive predomină la curenţi mari şi deci ele vor constitui elemente cu disipare mare de putere.

Dioda inductivă descrisă mai sus nu este un element inductiv cu perspectivă în circuitele integrate, dar procesele fizice care determină caracterul inductiv al rezistenţei diodei, fără îndoială, prezintă interes, deoarece aceleaşi procese fizice au loc în structuri cu mai multe joncţiuni $p-n$ şi care pot fi utilizate cu succes ca elemente inductive în circuitele integrate.

14.4.2. TRANZISTORUL INDUCTIV

Impedanţa de intrare Z_e a tranzistorului montat în circuitul cu bază comună (BC), aşa cum vom constata în cele ce urmează, are o componentă inductivă pentru semnale a căror frecvenţă depăşeşte frecvenţa de tăiere f_b a factorului de amplificare în curent α. În aceste condiţii, tranzistorul prezintă inductanţe cu valori mari dacă în circuitul bazei se include rezistenţa r_b cu valoare mare. O astfel de schemă este cunoscută în literatură ca *tranzistor inductiv*.

Din punct de vedere constructiv, tranzistorul inductiv se distinge prin faptul că are bază lungă (fig. XIV.17) şi prin urmare, frecvenţa de tăiere a coeficientului de amplificare în curent va fi scăzută.

Să presupunem că $R_L \ll r_c$ şi că frecvenţa de tăiere a colectorului, $f_c = \frac{1}{2\pi r_b C_c}$, este mult mai mare decît frecvenţa de tăiere a bazei, $f_b = \frac{1{,}22D}{\pi b_{ef}^2}$. Această relaţie este adevărată pentru un tranzistor aliat. D este coeficientul de difuzie; $b_{ef} = b - \Delta b$; $b = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qn_0}\right)^{1/2} U_c^{1/2}$; Δb este lăţimea stratului de baraj în regiunea bazei. Pentru impedanţa de intrare (fig. XIV.16 se obţine imediat expresia:

$$Z_e = r_e + r_b(1-\alpha). \quad \text{(XIV.52)}$$

Factorul de amplificare în curent, în cazul cînd $f_c \gg f_b$, se poate exprima prin relaţia:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 - \mathrm{i}(f/f_b)} = \frac{1 - \mathrm{i}(f/f_b)}{1 + (f/f_b)^2}\alpha_0. \quad \text{(XIV.53)}$$

În relaţiile de mai sus avem:

— $r_e = \frac{kT}{qI_e} \simeq \frac{26}{I_e(\mathrm{mA})}$ = rezistenţa joncţiunii emitorului polarizat direct;

— $r_b = r_b + r_{be}$

— r_b = rezistenţa internă a bazei;

— r_{be} = rezistenţa externă în circuitul bazei;

— α_0 = coeficientul de amplificare în curent continuu al tranzistorului cu baza comună;

— f = frecvenţa semnalului.

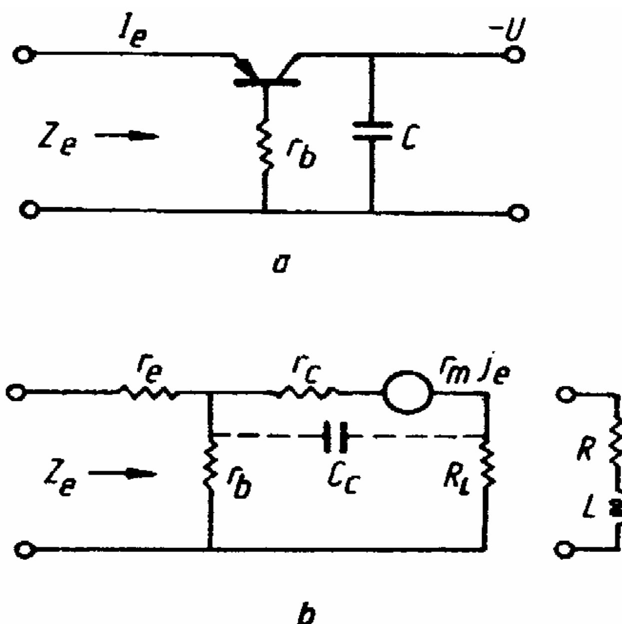


Fig. XIV.16. Montajul tranzistorului inductiv (a) şi circuitul echivalent (b)

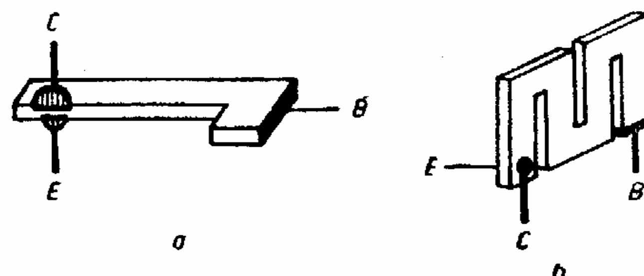


Fig. XIV.17. Reprezentarea schematică a două tipuri de tranzistoare inductive:

a — tranzistor inductiv cu rezistenţă moderată în bază (≃ 600 Ω); b — tranzistor inductiv cu rezistenţă mare în bază

Introducînd (XIV.53) în (XIV.52), obţinem următoarea expresie pentru impedanţa de intrare a tranzistorului inductiv:

$$Z_e = (r_e + r_b) - \frac{r_b\alpha_0}{1+(f/f_b)^2} + \mathrm{i}\,\frac{\alpha_0 r_b (f/f_b)}{1+(f/f_b)^2}. \quad \text{(XIV.54)}$$

Expresia (XIV.54) ne arată că impedanţa de intrare a tranzistorului este echivalentă cu inductanţa

$$L = \frac{r_b}{2\pi f} \cdot \frac{\alpha_0 (f/f_b)}{1+(f/f_b)^2}, \quad \text{(XIV.55)}$$

înseriată cu rezistenţa ohmică

$$R = r_e + r_b\left[1 - \frac{\alpha_0}{1+(f/f_b)^2}\right]. \quad \text{(XIV.56)}$$

Factorul de calitate al inductanței se poate calcula imediat :

$$Q = \frac{\omega l}{R} = \frac{(f/f_b)\,\alpha_0 r_b}{[1+(f/f_b)^2]\left[r_e + r_b - \dfrac{\alpha_0 r_b}{1+(f/f_b)^2}\right]}. \qquad \text{(XIV.57)}$$

Din analiza formulei (XIV.57) rezultă că pentru $\alpha_0 < 1$, factorul de calitate este $Q < 1$. Factorul Q, așa cum se observă din (XIV.55), poate fi mărit dacă r_e este micșorat, iar α_0 și r_s cresc. Creșterea lui r_b este limitată de frecvența f_c a cărei influență nu este luată în considerare în (XIV.57), deoarece s-a presupus că $f_b \ll f_c$.

Cel mai eficient procedeu de creștere a factorului de calitate Q se bazează pe dependența lui puternică de α_0. În acest scop se utilizează fenomenul de multiplicare în avalanșă a purtătorilor de sarcină, care este puțin sensibil la variațiile de temperatură. În cazul multiplicării în avalanșă, coeficientul α_0 trebuie înlocuit cu produsul $\alpha_0 M$, unde coeficientul de multiplicare este :

$$M = \frac{1}{1-(U_c/U_{cs})^n}. \qquad \text{(XIV.58)}$$

În această relație, U_c este tensiunea inversă pe colector, U_{cs} este tensiunea de străpungere a joncțiunii colectorului, iar n este un număr care depinde de natura semiconductorului și de tipul impurităților pe care le conține. Luînd în considerare multiplicarea în avalanșă, din (XIV.55) și (XIV.57) se observă că în gama de frecvențe

$$0{,}1 < (f/f_b) < 0{,}3,$$

factorul de calitate Q poate fi mărit pînă la valoarea dorită, iar valoarea inductanței L este destul de mare și practic, nu depinde de frecvența de lucru. Inductanța L poate fi mărită pe seama creșterii rezistenței r_b (astfel încît să avem $f_b \ll f_c$), cît și pe seama creșterii lui α_0 și a micșorării frecvenței f_b.

BIBLIOGRAFIE

[1] S. N. Levine. *Principles of Solid-State Microelectronics.* New York, 1963.
[2] R. W. Berry, P. M. Hall, M. T. Harris. *Thin Film Technology.* London, 1969.
[3] C. K. Hager. Electronics. **4**, 1959, p. 44.
[4] P. Castro. Electrical Engineering. **80**, 1961, p. 539.
[5] P. White. Electron Technology. **69**, 1962, p. 106.
[6] F. Huber, W. Hars. Proc. IRE. **48** 1960, p. 1482.
[7] J. T. Wallmark. Proc. IRE. **48**, 1960, p. 293.
[8] H. Frazier. Semiconductor Products. **3**, No. 3, 1960, p. 56.
[9] J. Tarui, D. Denda. Solid-State Electronics. **5**, 1962, p. 49.
[10] S. D. Brotherton, P. Burton. Solid-State Electronics. **13**, 1970, p. 1591.
[11] P. M. Hall. Thin Solid Films. **1**, 1968. p. 277.
[12] H. Lawrence, R. Warner. Bell Syst. Tech. J. **39**, 1960, p. 389.
[13] L. N. Kolesov. *Vedenie v injenernuiu mikroelektroniku.* Moskva, 1974.
[14] J Ladany. IRE Trans. **ED-7**, 1960, p. 33.
[15] H.G. Dill. IRE Trans. **MIL-5**, 1961, p. 239.

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI, 1980